

Шосткинський інститут Сумського державного університету
Міністерства освіти і науки України

Національний технічний університет України «Київський політехнічний
інститут імені Ігоря Сікорського» Міністерства освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Романченко Анжела Миколаївна

УДК 662.235

ДИСЕРТАЦІЯ

Обґрунтування фізико-хімічних і детонаційних параметрів низькоенергетичних
зарядів кар'єрного виготовлення

Спеціальність 05.15.03 – відкрита розробка родовищ корисних копалин

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 А.М. Романченко

Науковий керівник Закусило Роман Васильович, кандидат технічних наук

АНОТАЦІЯ

Романченко А.М. Обґрунтування фізико-хімічних і детонаційних параметрів низькоенергетичних зарядів кар'єрного виготовлення. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 05.15.03 «Відкрита розробка родовищ корисних копалин». – Шосткинський інститут Сумського державного університету МОН України, Національний технічний університет України «КПІ ім. Ігоря Сікорського» МОН України, Київ, 2019.

Дисертаційна робота присвячена науковому обґрунтуванню рецептур та розробці способу місцевого виготовлення низькоенергетичних шпурових зарядів шляхом дослідження фізико-хімічних та вибухових характеристик гетерогенних систем на основі перхлорату калію та їх впливу на ефективність відбивання декоративного каменю зарядами низькоенергетичних ВР, виготовлених на місці проведення підривних робіт.

В роботі науково обґрунтовано необхідність введення до складу суміші для низькоенергетичних зарядів додаткових компонентів – каталізаторів термічного розкладання ПХК, що покращують вибухові характеристики розроблених зарядів.

На підставі якісного і кількісного аналізу газоутворення при вибуху, визначено, що токсичні гази типу NO_2 , CO і Cl_2 присутні в незначній кількості, внаслідок чого розроблені суміші є безпечними для навколишнього середовища, а також працівників на кар'єрах.

Розроблена технологічна схема виготовлення гетерогенних конденсованих систем на основі перхлорату калію з паралельним виготовленням оболонок у вигляді трубок, а також безпосередньо спорядження подовжених зарядів. Сумішеві ВР знаходяться в поліетиленовій оболонці, що виключає контакт працівників кар'єра з вмістом зарядів. Таким чином, поліпшуються умови роботи з даними засобами відбивання блочного каменю.

Крім того, розроблено спосіб виготовлення розроблюваних зарядів безпосередньо на прикар'єрному пункті. Це дозволяє виключити перевезення вибухових складів від підприємства-виробника спеціальним транспортом по території країни, що пов'язано з безпекою населення та зменшити кількість охоронюваних складських приміщень.

Наукова новизна одержаних результатів представлена наступними науковими положеннями, в яких вперше:

- обґрунтовано рецептури низькоенергетичних гетерогенних систем на основі перхлорату калію (ПХК) для видобування блокового каменю, які включають в себе 94,5 % ПХК, 5 % ДП і 0,5 % MnO_2 в разі застосування дизельного палива в якості горючого матеріалу або ж 89,5 % ПХК, 10 % нітрометану і 0,5 % MnO_2 в разі застосування нітрометану як горючого матеріалу;

- обґрунтовано безпечність використання зарядів на основі перхлорату калію шляхом оцінки кількісного і якісного складу газоподібних продуктів вибуху у відповідності до гранично допустимих концентрацій шкідливих газів у навколишньому середовищі при використанні дизельного палива або нітрометану в якості горючого компонента у сумішевих ВР для зарядів місцевого приготування;

- визначено фізико-хімічні і вибухові характеристики розроблених низькоенергетичних зарядів місцевого приготування з невибухових компонентів та встановлено залежність вибухових характеристик від застосовуваних горючих компонентів.

Практичне значення одержаних результатів полягає в наступному:

- розроблено рецептури низькошвидкісних зарядів на основі перхлорату калію, пального і каталізаторів (патент України №68559), що дозволяють реалізувати якісне відбивання блочного декоративного каменю в ощадливому режимі зі зниженням інтенсивності динамічного впливу (патент України №106545) на блоки каменю, що видобуваються;

- розроблено спосіб виготовлення вибухового складу на місці проведення вибухових робіт з невибухових матеріалів (патент України № 105003), що виключає перевезення вибухових матеріалів автомобільним і залізничним транспортом;

- розроблено конструкцію і технологію формування трубчастих низькошвидкісних зарядів, що забезпечує їх просторове розміщення в шпурі на місці проведення підричних робіт.

Ключові слова: перхлорат калію, каталізатор, термічне розкладання, низькоенергетичні заряди, місцеве виготовлення, технологія.

Список публікацій здобувача за темою дисертації:

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Zakusylo R. Innovative technology of manufacturing charges for splitting of block stone at places of blasting works: multi-authored monograph / Zakusylo R., Romanchenko A., Kravets V. // Topical issues of resource-saving technologies in mineral mining and processing. Multi-authored monograph. – Petrosani, Romania: UNIVERSITAS Publishing, 2018. PP. 166–185.

2. Закусило В. Р., Романченко А. М., Закусило Р. В. Влияние катализаторов на термическое разложение перхлората калия и взрывчатые характеристики составов на его основе // Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського. 2013. Вип. 5 / (82). С.103–107. (включено до баз даних «Україніка наукова», «Ulrich's Web Global Serials Directory», «eLIBRARY», «Index Copernicus», «Polish Scholarly bibliography», «Infobase Index», «Inspec», «Open Academic Journals Index», «Google Scholar», «CiteFactor» і «Scientific Indexing Services».)

3. Дослідження по вибору полімерної композиції та методу виготовлення оболонок для К-труб / Р. В. Закусило, А. М. Романченко, В. Р. Закусило, В. Г. Кравець // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут», Серія «Гірництво». 2014. Вип. 24.

С. 49–56. (включено до баз даних «BASE», «WorldCat», «Google Scholar», «OpenAIRE», «Research Bible», «UIF», «OAJI».)

4. Закусило Р.В. Дослідження характеристик та ефективності просторового розташування низькоенергетичних зарядів для видобування блокового каменю / Закусило Р.В., Романченко А.М. // Вісник Житомирського державного технологічного університету, Серія Технічні науки. 2018. Вип.1 (81). С. 246–250. (включено до баз даних «Index Copernicus International», «DOAJ», «WorldCat», «BASE», «Google Scholar».)

5. Wojewódka Andrzej T. Investigation of Metal Oxides as Catalysts for the Thermal Decomposition of Potassium Chlorate(VII) / Andrzej T. Wojewódka,* Roman Zakusylo, Viktor Kravets, Angela Romanchenko, Tomasz Jarosz // Central European Journal of Energetic Materials. 2018. No15 (2). PP. 327–338. (включено до баз даних Scopus, Web of Science.)

6. Р.В. Закусило. Розробка технології отримання подовжених зарядів для видобування блокового каменю / Закусило Р.В., Романченко А.М., Закусило Д.Р. // Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського. 2018. Вип. 4 / (111). С.75–80. (включено до баз даних «Україніка наукова», «Ulrich's Web Global Serials Directory», «eLIBRARY», «Index Copernicus», «Polish Scholarly bibliography», «Infobase Index», «Inspec», «Open Academic Journals Index», «Google Scholar», «CiteFactor» і «Scientific Indexing Services».)

7. Патент на корисну модель 68559 U Україна, МПК6 C06B 31/28. Вибуховий склад / Закусило В.Р., Єфименко А.О., Романченко А.М. № u 201112120; заявл. 17.10.2011; опубл. 26.03.2012. Бюл. № 6. 4 с.

8. Патент на корисну модель 100445 U Україна, МПК C06B 31/28. Вибуховий склад / Закусило В.Р., Романченко А.М., Закусило Р.В. № u 201501015; заявл. 09.02.2015; опубл. 27.07.2015. Бюл. № 14. 4 с.

9. Патент на корисну модель 105003 Україна, МПК6 C 06 B 29/00. Спосіб виготовлення вибухового складу на місцях проведення вибухових робіт

/ Закусило В.Р., Романченко А.М., Закусило Р.В. № у 2015 09630; заявл. 05.10.2015; опубл. 25.02.2016. Бюл. № 4. 4 с.

10. Патент на корисну модель 106545 Україна МПК F 42 В 3/02. Вибуховий пристрій для відбивання блочного декоративного каменю / В.Р. Закусило, Р.В. Закусило, А.М. Романченко. № у 2015 11414; заявл. 19.11.2015; опубл. 25.04.2016. Бюл. № 8. 4 с.

11. Zakusylo V., Romanchenko A. Potassium perchlorate – the component of the low-speed explosive composition // Metallurgical and Mining Industry, 2014. No 6. PP. 64–70. (включено до баз даних Sci Verse Scopus, «Index Copernicus», «eLIBRARY», «Scientific Indexing Services», «Academic Resource Index "ResearchBib"», «WorldCat», «Eurasian Scientific Journal Index», «International Innovative Journal Impact Factor», «UlrichsWeb».)

12. Zakusylo V. , Romanchenko A., Zakusylo R. Explosive composition on the basis of potassium perchlorate and nitromethane // Metallurgical and Mining Industry. 2015. No 11. PP. 170–175. (включено до баз даних Sci Verse Scopus, «Index Copernicus», «eLIBRARY», «Scientific Indexing Services», «Academic Resource Index "ResearchBib"», «WorldCat», «Eurasian Scientific Journal Index», «International Innovative Journal Impact Factor», «UlrichsWeb».)

13. Закусило В.Р., Романченко А.Н., Закусило Р.В. Гетерогенные взрывчатые составы пиротехнического типа // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут», Серія Гірництво. 2015. Вип. 27. С.60–66. (включено до баз даних «BASE», «WorldCat», «Google Scholar», «OpenAIRE», «Research Bible», «UIF», «OAJI».)

14. Закусило В. Р. Вибухові склади на основі перхлорату калію / В. Р. Закусило, А. М. Романченко // Хімічна технологія: наука та виробництво: матеріали І Міжнародної науково-технічної конференції (м. Шостка, 7-9 листопада 2012 р.). Суми: СумДУ, 2012. С. 118.

15. Романченко А.Н. Термическое разложение перхлората калия // матеріали XII Всеукраїнської конференції молодих вчених та студентів з

актуальних питань сучасної хімії (м. Дніпропетровськ, 19-21 травня 2014 р.). Дніпропетровськ: Поліграфічно-видавничий центр «Адверта», 2014. С. 130.

16. Romanchenko A., Zakusylo V., Sokorenko D. Research of the influence of manganese (II) oxide on the thermal decomposition of potassium perchlorate // Хімічна технологія: наука та виробництво: матеріали II Міжнародної науково-технічної конференції (м. Шостка, 27-29 листопада 2014 р.). Суми: СумДУ, 2014. С. 230.

17. Закусило В. Р., Романченко А. Н. Низкоскоростные заряды для отбойки блочного камня // Современные концепции научных исследований: сборник научных трудов «Технические науки» VIII Международной научно-практической конференции (г. Москва, 28-29 ноября 2014 г.). Москва, 2014. Вып. 8. С. 144–147.

18. Закусило В. Р., Романченко А. Н. Композиционные системы с низкой скоростью детонации // Проблемні питання розвитку озброєння та військової техніки: матеріали V Науково-технічної конференції (м.Київ, 9-12 грудня 2014 р.). Київ: ЦНДІ ОВТ ЗС України, 2014. С. 318.

19. Романченко А. Н., Закусило В. Р. Влияние дисперсности перхлората калия на взрывчатые характеристики пиротехнического состава // Хімія та сучасні технології: матеріали VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених (м. Дніпропетровськ, 27-29 квітня 2015 р.). Дніпропетровськ: ДВНЗ УДХТУ, 2015. С. 80.

20. Романченко А.М. Використання конверсійних ВР в якості сенсibilізатора піротехнічних складів // Science and Scientists: матеріали Міжнародної наукової конференції студентів, аспірантів та молодих вчених (м. Дніпропетровськ, 21-22 грудня 2015 р.). Дніпропетровськ, 2015. С. 275–276.

21. Романченко А.Н. Изготовление удлиненных зарядов пиротехнического типа на местах проведения взрывных работ // Освіта, наука та виробництво: розвиток і перспективи: матеріали I Всеукраїнської науково-методичної конференції (м. Шостка, 21 квітня 2016 р.). Суми: СумДУ, 2016. С. 56–58.

22. Романченко А.Н., Фукс М.Я. Влияние применяемого горючего компонента на взрывчатые характеристики зарядов на основе перхлората калия // Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво: матеріали III Міжнародної науково-технічної конференції (м. Шостка, 23-25 листопада 2016 р.). Суми: СумДУ, 2016. С. 15–17.

ANNOTATION

Romanchenko A.M. Substantiation of physico-chemical and detonation parameters of low-energy charges of career fabrication. – Manuscript.

The dissertation for the candidate of technical sciences degree (comparable to the Academic Degree of Doctor of Philosophy) on specialty 05.15.03 – opencast mining operation. – Shostka Institute of Sumy State University, by the Ministry of education and science of Ukraine, Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, by the Ministry of education and science of Ukraine, Kiev, 2019.

The dissertation is dedicated to scientific substantiation of recipes and developing the local manufacturing of low-speed charges through the study of physical and chemical and explosive characteristics of heterogeneous systems based on potassium perchlorate and their impact on the decorative stone reflection efficiency with low-speed explosive charges made on-site blasting.

It is scientific caused the necessity of additional components introduction to the mixture of low-speed charges, which are the catalysts of PP thermal decomposition and improve explosive characteristics of the developed charges.

On the basis of qualitative and quantitative analysis of explosion gases, it was determined that the toxic gases such as NO_2 , CO , and Cl_2 are present in a minor amount, as a result of the developed mixtures are safe for the environment and workers in quarries.

The technological scheme of heterogeneous condensed systems based on potassium perchlorate manufacture with a parallel production of shells in the form of

tubes and equipment for elongated charges is developed. Explosive mixtures are in the plastic shell that eliminates from the contact of career workers with the charges content. Thus, the working conditions with means of block stone breaking are improved. In addition, the method of developed charges making directly in the career is developed. This eliminates the explosives transportation from the manufacturer, special transport on the territory of the country, which relates to the safety of the population and reduce the amount of protected storage space.

Scientific novelty of the obtained results is represented by the following scientific provisions, in which for the first time:

- The formulations of low-energy heterogeneous systems based on potassium perchlorate (PP) for block stone extraction, which include 94.5 % PP, 5% DF and 0.5 % MnO_2 in the case of the use of diesel fuel as combustible material or 89,5 % PP, 10% nitromethane and 0.5 % MnO_2 in the case of nitromethane as a combustible material;

- Dependence of explosive characteristics on the used combustible components is established;

- The safety of the use of charges based on potassium perchlorate was substantiated by assessing the quantity and quality composition of explosion gaseous products in accordance with the maximum allowable concentrations of harmful gases in the environment when using diesel fuel or nitromethane as a combustible component in mixtures for charges of local production;

- Scientifically substantiated and experimentally confirmed the implementation of the catalytic process of thermal decomposition of potassium perchlorate by installing a number of catalysts - metal oxides on the effectiveness of action on PP, which, by the influence of the decomposition temperature of the PP, were located in the following order in the direction of its decrease: MnO_2 , CuO , MgO , NiO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 ;

- Physico-chemical and explosive characteristics of the developed low-energy charges of local production from non-explosive components are determined.

The practical significance of the obtained results is as follows:

- formulations of low-speed charges on the basis of potassium perchlorate, fuel and catalysts (patent No. 68559) have been developed, allowing to realize qualitative reflection of a block decorative stone in economical mode with the decrease of the intensity of dynamic influence (Ukrainian patent number 106545) on extracted stone blocks;

- a method of manufacturing an explosive device at the site of blasting operations on non-explosive materials (patent No. 105003) was developed, which excludes the transport of explosive materials by road and rail;

- the design and technology of the formation of tubular low-speed charges, which provides their spatial placement in the hole in the place of carrying out subterranean operations, has been developed.

Key words: potassium perchlorate, catalyst, thermal decomposition, low energy charges, local production, technology.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	15
РОЗДІЛ 1. АКТУАЛЬНІСТЬ СТВОРЕННЯ НИЗЬКОШВИДКІСНИХ ЗАРЯДІВ МІСЦЕВОГО ВИГОТОВЛЕННЯ НА ОСНОВІ ПЕРХЛОРАТУ КАЛІЮ.....	20
1.1 Аналіз існуючих способів відбивання блочного каменю на гранітних кар'єрах.....	20
1.2 Перхлорати та їх застосування в промислових вибухових речовинах.....	44
1.3 Аналіз основних принципів розробки промислових вибухових речовин на основі перхлорату калію і закономірностей його термічного розкладання.....	49
Висновки по розділу 1.....	52
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЕРХЛОРАТНИХ ВИБУХОВИХ СКЛАДІВ ДЛЯ ЗАРЯДІВ КАР'ЄРНОГО ВИГОТОВЛЕННЯ.....	53
2.1 Визначення термодинамічних характеристик розроблюваних гетерогенних систем, що розроблюються.....	55
2.2 Термічний аналіз перхлорату калію і сумішей на його основі.....	56
2.3 Методика дослідження кінетики процесу термічного розкладання	58
2.4 Вивчення складу за допомогою інфрачервоної спектроскопії на основі перетворення Фур'є	60
2.5 Експериментальне дослідження процесу отримання низькошвидкісних зарядів	63
2.6 Методики визначення вибухових характеристик промислових вибухових речовин.....	64
Висновки по розділу 2.....	67
РОЗДІЛ 3. ТЕРМІЧНИЙ І ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ НЕВИБУХОВИХ КОМПОНЕНТІВ НА ОСНОВІ ПЕРХЛОРАТУ КАЛІЮ.....	68

3.1 Особливості термічного розкладання перхлорату калію у відкритих системах.....	68
3.2 Дослідження впливу домішок неорганічних сполук на процес термічного розкладання гетерогенних систем на основі перхлорату калію	74
3.3 Кінетика термічного розкладання перхлорату калію	79
3.4 Принципи термодинамічних розрахунків основних параметрів розкладання гетерогенних систем на основі перхлорату калію	84
3.5 Визначення складу газоподібних продуктів вибухового перетворення	90
Висновки по розділу 3.....	95

РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ТА ВИБУХОВИХ ХАРАКТЕРИСТИК НИЗЬКОЕНЕРГЕТИЧНИХ ЗАРЯДІВ КАР'ЄРНОГО ВИГОТОВЛЕННЯ ДЛЯ ВИДОБУВАННЯ БЛОЧНОГО КАМЕНЮ.....

4.1 Фізико-хімічні та енергетичні характеристики гетерогенних систем на основі перхлорату калію	96
4.2 Дослідження ефективності просторового розташування пристрою для відбивання блочного декоративного каменю.....	98
4.3 Визначення вибухових характеристик розроблених зарядів	102
4.4 Дослідження канального ефекту подовжених зарядів	103
4.5 Порівняльні характеристики розроблених зарядів з застосовуваними засобами для відбивання блочного каменю.....	104
Висновки по розділу 4.....	106

РОЗДІЛ 5. РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ НИЗЬКОЕНЕРГЕТИЧНИХ ЗАРЯДІВ КАР'ЄРНОГО ВИГОТОВЛЕННЯ НА ОСНОВІ ПЕРХЛОРАТУ КАЛІЮ.....

5.1 Технологія виготовлення конденсованих систем на основі перхлорату калію.....	107
5.2 Технологія виготовлення циліндричних полімерних оболонок	114

5.3 Технологічний процес спорядження зарядів на основі розробленої гетерогенної системи	123
5.4 Технологія виготовлення зарядів на місцях проведення вибухових робіт..	124
5.5 Економічна ефективність отримання низькошвидкісних зарядів на основі розробленої гетерогенної системи	134
Висновки по розділу 5.....	133
ВИСНОВКИ.....	138
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	140
ДОДАТКИ.....	152

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ВВ – вибухова речовина

ГДХ – генератор тиску хімічний

ГПВ – газоподібні продукти вибуху

ДТА – диференційно-термічний аналіз

ДШ – детонуючий шнур

ІЧ – інфрачервоний

ІСПФ – інфрачервона спектроскопія на основі перетворення Фур'є

КБ – кисневий баланс хімічної сполуки або ВВ, % мас.

НРС – невибухова руйнуюча суміш

ПВВ – промислова вибухова речовина

ПХК – перхлорат калію

ТГ – термогравіметрія

Qвиб – тепловий ефект реакції вибухового перетворення, кДж/кг

ВСТУП

Актуальність теми. Високопродуктивні динамічні способи відділення блоків природного каменю від масиву традиційно передбачають застосування димного пороху, ниток детонуючого шнура (ДШ) та генератора тиску хімічного (ГТХ) «ЛІТОКОЛ». Однак димний порох має високу чутливість до тертя і вогню, його відрізняє висока гігроскопічність, що в умовах експлуатації призводить до відмов ініціювання, а більш надійний детонуючий шнур з високою швидкістю детонації (понад 6000 м/с) і відповідною бризантністю чинить занадто інтенсивний динамічний вплив на гірський масив, що призводить до порушень структури природного каменю і відповідно до значних технологічних втрат сировини.

До недоліків ГТХ «ЛІТОКОЛ» слід віднести високу швидкість розкладання суміші та утворення токсичних газів при горінні основного компонента газогенеруючої суміші.

Останніми десятиліттями в міжнародній практиці для «м'якого» відділення монолітів вибухом використовують метод К-труб, що містять спеціально розроблені та індустріально виготовлені заряди вибухових речовин (ВР) з низькою швидкістю детонації. Однак для їх сенсibiliзації до складу вибухових сумішей вводяться високочутливі та небезпечні нітроефіри. Разом з тим через значну вартість цих виробів і необхідні заходи безпеки під час виробництва і транспортування готових виробів з'являється потреба розробки подібного, але більш безпечного вітчизняного аналога, що виготовляється на місці виконання гірничих робіт без застосування нітроефірів на основі доступних невибухових матеріалів.

В зв'язку з цим наукове обґрунтування ефективного складу безпечної вибухової суміші та способу приготування в умовах кар'єру вітчизняного аналога К-труб на основі невибухових безпечних компонентів для ощадливого видобування блокового каменю слід вважати актуальною науково-практичною задачею.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконувалася в рамках науково-дослідної тематики Шосткинського інституту Сумського державного університету відповідно до програми держбюджетних науково-дослідних фундаментальних і прикладних робіт МОН України: «Низькошвидкісні заряди піротехнічного типу» (Д.Р. № 0115U001030, р.р. 2015-2016).

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є наукове обґрунтування і розробка технології виготовлення зарядів низькоенергетичних гетерогенних систем кар'єрного приготування на основі перхлорату калію.

Для досягнення мети роботи поставлено наступні задачі:

- обґрунтування вибору компонентів низькоенергетичних гетерогенних систем на основі термодинамічних розрахунків можливих рецептур та кількісного і якісного аналізу складу газоподібних продуктів вибуху зарядів при використанні різних видів пального;

- визначення кінетичних закономірностей термічного розкладання перхлорату калію у відкритих системах та виявлення особливостей впливу каталізаторів на характеристики і стійкість процесу термічного розкладання гетерогенних систем, що складають основу низькоенергетичних вибухових систем для їх приготування на місці виконання гірничих робіт;

- розроблення технології виготовлення вибухових сумішей на місці проведення вибухових робіт з невибухових матеріалів та їх заряджання на місці проведення підривних робіт.

Об'єкт дослідження – процеси розкладання низькоенергетичних вибухових речовин кар'єрного виготовлення із заданими термодинамічними характеристиками.

Предмет дослідження – фізико-хімічні та вибухові характеристики гетерогенних систем на основі перхлорату калію та їх вплив на ефективність та безпеку відбивання декоративного каменю зарядами низькоенергетичних ВР, виготовленими на місці проведення підривних робіт.

Методи дослідження. Для досягнення поставленої мети в роботі використано наступні методи: комплексного аналізу – для узагальнення та аналізу досягнень теорії і практики у сфері видобування блокового каменю; теоретичних досліджень – для наукового обґрунтування вибору компонентів низькоенергетичних гетерогенних систем на основі термодинамічних розрахунків можливих рецептур та кількісного і якісного аналізу складу газоподібних продуктів вибуху зарядів при використанні різних видів пального (з використанням прикладних програмних пакетів для розрахунку газового складу «Астра» - моделювання хімічних і фазових рівноваг при різних температурах), термодинамічних і вибухових характеристик гетерогенних систем на основі перхлорату калію («Авакян»); статистичного аналізу – для обробки результатів: експериментальних досліджень визначення чутливості розроблених вибухових сумішей до механічних і теплових впливів (здійснювали в Науково-дослідному інституті хімічних продуктів м. Шостка згідно із затвердженими програмами-методиками), диференційно-термогравіметричного аналізу для визначення особливостей термічного розкладання перхлорату калію і гетерогенних систем на його основі (Thermoscan-2 НПО «Аналитприбор», м. Санкт-Петербург і дериватограф Q-1500D «F.Paulic, J.Paulic, L.Erdey»), дослідження кінетики розкладання за методом Фримена і Керролла, методу інфрачервоної спектроскопії на основі перетворення Фур'є для вивчення рецептури складу (Інфрачервоний спектрометр Agilent Cary 630) та дослідження енергетичних і детонаційних характеристик розроблюваних гетерогенних систем (здійснювали на спеціалізованих майданчиках полігону заводу «Імпульс» м. Шостка та в промислових умовах); техніко-економічний аналіз використання розроблених зарядів.

Наукова новизна одержаних результатів представлена наступними науковими положеннями, в яких вперше:

- обґрунтовано рецептури низькоенергетичних гетерогенних систем на основі перхлорату калію (ПХК) для видобування блокового каменю, які

включають в себе 94,5 % ПХК, 5 % ДП і 0,5 % MnO_2 в разі застосування дизельного палива в якості горючого матеріалу або ж 89,5 % ПХК, 10 % нітрометану і 0,5 % MnO_2 в разі застосування нітрометану як горючого матеріалу;

- обґрунтовано безпечність використання зарядів на основі перхлорату калію шляхом оцінки кількісного і якісного складу газоподібних продуктів вибуху у відповідності до гранично допустимих концентрацій шкідливих газів у навколишньому середовищі при використанні дизельного палива або нітрометану в якості горючого компонента у сумішевих ВР для зарядів місцевого приготування;

- визначено фізико-хімічні і вибухові характеристики розроблених низькоенергетичних зарядів місцевого приготування з невибухових компонентів та встановлено залежність вибухових характеристик від застосовуваних горючих компонентів.

Практичне значення одержаних результатів полягає в наступному:

- розроблено рецептури низькоенергетичних зарядів на основі перхлорату калію, пального і каталізаторів (патент України №68559), що дозволяють реалізувати якісне відбивання блочного декоративного каменю в ощадливому режимі зі зниженням інтенсивності динамічного впливу (патент України №106545) на блоки каменю, що видобуваються;

- розроблено спосіб виготовлення вибухового складу на місці проведення вибухових робіт з невибухових матеріалів (патент України № 105003);

- розроблено конструкцію і технологію формування трубчастих низькоенергетичних зарядів, що забезпечує їх просторове розміщення в шпурі на місці проведення підривних робіт.

Особистий внесок автора полягає в постановці задач досліджень, обґрунтуванні необхідності розробки низькошвидкісних зарядів, проведенні експериментальних досліджень, обробці та систематизації отриманих даних, організації лабораторного виробництва зарядів на основі перхлорату калію,

участь у проведенні регламентних випробувань по визначенню фізико-хімічних та вибухових характеристик розроблених низькошвидкісних зарядів.

Апробація результатів роботи. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на: I Міжнародній науково-технічній конференції «Хімічна технологія: наука і виробництво», м. Шостка, 2012 р.; XII Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, м. Дніпропетровськ, 2014 р.; II Міжнародній науково-технічній конференції «Хімічна технологія: наука і виробництво», м. Шостка, 2014 р.; VIII міжнародна науково-практичній конференції «Сучасні концепції наукових досліджень», м. Москва, 2014 р.; V Науково-технічній конференції «Проблемні питання розвитку озброєння і військової техніки Збройних Сил України», м. Київ, 2014 р.; VII Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Хімія та сучасні технології», м. Дніпропетровськ, 2015 р.; Міжнародній науковій конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Science and Scientists», м. Дніпропетровськ, 2015 р.; I Всеукраїнській науково-методичній конференції «Освіта, наука і виробництво: розвиток і перспективи», м. Шостка, 2016 р., III Міжнародній науково-технічній конференції «Хімічна технологія: наука, економіка і виробництво», м. Шостка, 2016 р.

Публікації. Основні наукові положення і результати дисертації опубліковані в 22 наукових працях, у тому числі 1 колективна монографія, 5 статей у наукових фахових виданнях (з них 4 статті у виданнях України, що включені до міжнародних наукометричних баз та 1 стаття у виданні Польщі, яке включене до міжнародних наукометричних баз), 4 патенти на корисну модель, 3 статті в інших виданнях, 9 тез доповідей в збірниках матеріалів конференцій.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних літературних джерел з 134 найменувань. Повний обсяг дисертації становить 175 сторінок, з них: 26 рисунків, 23 таблиці, 6 додатків.

РОЗДІЛ 1

АКТУАЛЬНІСТЬ СТВОРЕННЯ НИЗЬКОШВИДКІСНИХ ЗАРЯДІВ МІСЦЕВОГО ВИГОТОВЛЕННЯ НА ОСНОВІ ПЕРХЛОРАТУ КАЛІЮ

1.1. Аналіз існуючих способів відбивання блочного каменю на гранітних кар'єрах

Урбанізація та зростання чисельності населення світу призводить до необхідності використання все більших площ під забудову, зростає потреба в будівельних корисних копалин, що видобуваються в кар'єрах.

В Україні розвідано близько 300 родовищ облицювального (декоративного) каменю, які представлені переважно високоміцними породами: гранітами, лабрадоритами, андезитами, габро та ін. [1] До широковідомих кар'єрів відносяться: ТОВ Малинівський гранітний кар'єр (Вінницька обл.), ВАТ Новопавлівський гранітний кар'єр (Дніпропетровська обл.), ВАТ Старокримський кар'єр (Донецька обл.), ТОВ Ємельянівський кар'єр (Житомирська обл.), ВАТ Мукачівський кар'єр (Закарпатська обл.), ПАТ Запоріжнерудпром (Запорізька обл.), Івано-Франківський спецкар'єр (Івано-Франківська обл.), Шамраєвський гранітний кар'єр (Київська обл.), Власовський кар'єр (Кіровоградська обл.), ВАТ Успенський кар'єр (Луганська обл.) та інші. В даний час продуктивність кожного з кар'єрів складає не менше 1000 м³ на рік, запаси граніту наприклад на кар'єрах Житомирської області складають в середньому близько 3,5 млн. м³ в масиві.

Декоративний камінь широко використовується в різноманітних галузях народного господарства – архітектурі, будівництві, художньому каменерізанні. На відміну від родовищ інших корисних копалин (залізних руд, вугілля, будівельних порід) способи видобування і переробки для родовищ облицювального каменя повинні забезпечувати:

- збереження властивості каменя;
- максимально можливий вихід блоків з корисної копалини, що розроблюється;

- збереження монолітності масиву корисної копалини;
- зниження витрат каменю при його видобуванні;
- максимально можливе комплексне використання сировини.

В даний час для відбивання блочного каменю існує низка вибухових та механічних способів, оснований на застосуванні різних видів устаткування. Класифікація способів відділення видобуваються монолітів від масиву та їх подальшої обробки в умовах гірничого підприємства дуже різноманітна [2]. При цьому існують класифікації загального характеру, які вказують або упорядковують усі існуючі методи та їх комбінації, або конкретний спосіб або вид природного каменю. Класифікації загального характеру використовують буріння, різання, сколювання і вибух як основні способи руйнування блокового каменю при його видобуванні. Поряд з цим існують класифікації, що упорядковують відомі способи дії на масив гірських порід, поділяючи їх на миттєві, динамічні або статичні [3].

Незважаючи на великі втрати цінної корисної сировини при видобуванні, вибухові технології і засоби відбивання каменю через свою високу продуктивність продовжують використовуватися і удосконалюватися в усьому світі [4-6].

Поряд з цим масове застосування знаходять пильні методи видобутку монолітів. На великій кількості кар'єрів каменю у всьому світі продовжують застосовуватись клинові методи самотійно або в комбінаціях з іншими відомими механічними способами [7-9].

На даний момент в основному застосовуються вибуховий, хімічні і фізико-хімічні способи видобування блокового каменю.

На даний час в Україні для відбивання блокового каменю застосовується в основному димний порох, що використовується на 11 % кар'єрів України, детонуючий шнур та імпортні заряди.

Димний порох має низьку швидкість детонації близько 500 м/с при щільності 1,0 -1,5 г/см³, тобто можна сказати, що його вибухове перетворення відбувається в дефлаграційному режимі [10]. Об'єм газоподібних продуктів

вибуху димного пороху складає в середньому близько 280 л/кг, калорійність 720 ккал/кг.

Димний порох має ряд позитивних властивостей:

- невисока швидкість вибухового горіння (300 – 600 м/с), що надає більш тривалий вплив на масив, ніж при використанні будь-якої іншої ВР з вищими швидкостями детонації;
- низький піковий тиск в ході вибухового горіння, що мінімізує руйнування масиву в районі місцевої дії вибуху.

Але димний порох має високу чутливість до механічних впливів, а також високу гігроскопічність. Хоча димний порох має температуру спалаху 290 – 310 °C (563,15 – 583,15 K), він легко вибухає при виникненні іскри від удару каменя по каменю, металу по металу, що робить його заряджання в шпури дуже небезпечним. Висока гігроскопічність приводить в туманну або дощову погоду до відмов його запалювання, і нестабільності його властивостей при вибуховому горінні. Велика лінійна маса димного пороху на погонний метр шпуру, висока небезпека при експлуатації, шкідливі умови праці та низька культура виробництва, роблять неможливим подальше використання димного пороху.

Властивості блочного декоративного каменю і вимоги до способів його видобутку. Облицювальний камінь – це декоративний облицювальний матеріал, що використовується для обробки фасадів будівель. Буває, як природного походження – натуральний камінь, так і промислового виробництва – штучний камінь.

Штучний декоративний камінь може імітувати практично будь-який природний матеріал, при цьому він значно легше, зручніше в монтажі і краще адаптується під будь-яке архітектурно-будівельне завдання. Одним з видів штучного облицювального каменю є т. н. «білий камінь», вироблений на основі бетонних сумішей з внутрішнім просторовим армуванням.

В Україні відомо близько 300 родовищ облицювального (декоративного) каменю, що представлені переважно високоміцними породами, такими як

граніти, лабрадорити, андезити, габро та інші [11]. Декоративний камінь широко використовується в різноманітних галузях народного господарства – архітектурі, будівництві, художньому каменерізанні. Облицювальний камінь застосовується як для зовнішньої обробки фасадів і цоколів будівель, так і для внутрішнього оформлення стін, колон, камінів та інших деталей інтер'єру.

На відміну від родовищ інших корисних копалин (залізних руд, вугілля, будівельних порід) способи видобутку і переробки для родовищ облицювального каменю повинні забезпечувати [12-16]:

- збереження властивостей каменю;
- максимально можливий вихід блоків з корисних копалин, яке розробляється;
- збереження монолітності масиву корисних копалин;
- зниження витрат каменю при його видобуванні;
- максимально можливе комплексне використання сировини.

Механічні способи відбивання блочного каменю. Також широко відомий спосіб відділення блоків від масиву гірської породи шляхом попереднього оббурювання уступу шпурами і подальшого відколювання клинами – буроклиновий спосіб.

Незважаючи на підвищену трудомісткість виконання ряду технологічних операцій, буроклиновий спосіб поширений, оскільки не вимагає коштовного устаткування, пред'являє найнижчі вимоги до гірничо-геологічних умов розробки і забезпечує необхідні розміри і якість видобутих блоків [17].

Буроклиновий видобуток відомий з найдавніших часів. Буроклиновий видобуток використовується при розробці родовищ облицювального каменю міцних порід, рідше порід середньої міцності; застосовується головним чином у поєднанні з іншими механізованими способами відділення блоків від масиву: каменерізальний, термічним і т. д. [18]

При буроклиновому видобутку максимально використовуються природні тріщини в масиві. На уступі, в підшві якого зазвичай є природна тріщина, методом суцільного оббурювання або буро підричним способом проходять

вхідну траншею, створюють вільну грань. Потім формують задню грань наміченого до відокремлення моноліту (при відсутності природної тріщини) шляхом прорізання щілини-врубу терморізаком, буровою машиною каменерізної або буровим інструментом (суцільне оббурювання). По межі моноліт відділяють від масиву, для чого по лінії наміченого відколу перфораторами пробурюють ряд шпурів, в які вставляють клини. Відколотий від масиву моноліт за допомогою клинів поділяють на блоки. Клини, використовувані при буроклиновому видобутку, можуть бути простими або складними. Простий клин (виготовляється зі сталі) має трикутний або круглий перетин, довжиною 100 – 200 мм, кут загострення 25 – 30 °С (298,15 – 303,15 К). Складений клин включає власне клин з кутом загострення 10 – 12,5 °С (283,15 – 285,65 К) і дві щічки, що представляють собою напівциліндри з конусною поверхнею всередині [19].

Достоїнствами буроклинового способу є простота організації технології робіт. Послідовність виконуваних операцій полягає у встановленні клинів в ряд лінійних отворів, процесі розколювання каменю шляхом ударів по клинам і власне спрямованого руйнування вздовж лінії пробурених отворів за рахунок бічного переміщення бічних щічок клина. Також позитивною стороною способу є максимальне використання природних тріщин при відділенні блоків від масиву, можливість застосування в складних гірничо-геологічних умовах, можливість відбивання, блоків будь-яких розмірів і будь-якої міцності, а також повна екологічна безпека (немає пилу, шуму, газів, токсичних викидів).

Однак даний метод має і ряд недоліком, до яких належать велика трудомісткість і висока собівартість робіт, низька продуктивність праці із-за великої питомої ваги ручних робіт, та складність забезпечення безпеки робіт.

Більш безпечним і вдосконаленим варіантом буроклинового способи відбивання є *бурогідроклиновий*. У Росії, Німеччині, Італії та інших країнах створені гідроклини, які забезпечують значне підвищення продуктивності і поліпшення умов праці. Гідроклини дозволяють створювати розколюючі

зусилля більше, ніж при буроклиновому способі і забезпечити відколювання у суворо заданому напрямку.

Гідроклини представляють розширюючу систему клинових щічок з приводом від гідроциліндра і з живленням від мобільної електричної станції. При вставці набору гідроклинів в заздалегідь пробурені отвори і подачі на них тиску відбувається спрямоване лінійне руйнування каменю [20].

Модифікацією цього методу є обертаючі гідроклини, що дозволяють обертати клин в отворі з зміною напрямку руйнівного впливу в потрібну сторону і на потрібній глибині. Перевагами методу є дешевизна, легкість застосування, висока безпека, мала кількість відходів, повна екологічна безпека (немає пилу, шуму, газів, токсичних викидів).

Однак даний спосіб застосовується в основному на гранітних кар'єрах при малій висоті уступу. До недоліків слід віднести необхідність виключно висококваліфікованих працівників, а також низька продуктивність відбивання.

Методи руйнування порід, які були описані раніше, а саме клиновий і гідроклиновий характеризуються низькою продуктивністю. Для підвищення продуктивності гірничих робіт рекомендується *застосування патронів гідрокс* [21]. Технологія використання патронів гідрокс для відбивання породи зводиться до буріння шпурів з заданими параметрами, зарядці або спорядження патрона на місці виробництва робіт, встановлення в шпур та ініціювання запального складу заряду з укриття. При тиску усередині патрона, який перевершує межу міцності, гази спрямовуються в шпур через отвори в розрядній голівці. Якщо тиск газу досягає межі міцності породи при розтягуванні, відбувається формування нових тріщин або, частіше, розвиток існуючих в масиві і, як наслідок, руйнування масиву гірських порід. Низький тиск в шпурі, що формується після спрацьовування патрона, забезпечує максимальне збереження породи.

До недоліків застосування патронів гідрокс для відбору проб слід віднести велику масу патронів (25 – 30 кг), необхідність використання

комплекту з трьох – п'яти штук, нестандартний діаметр шпурів (51 – 60 мм), а також неможливість використання в обводнених умовах.

Фізико-хімічні способи подрібнення порід. Фізико-хімічні способи ґрунтуються на використанні властивостей матеріалів, використовуючи які певним чином, викликають процеси, які призводять до локальних деформацій і подальшого виникнення тріщин. Найбільш поширеними є термічний спосіб, дроблення порід невибуховими руйнуючими сумішами і з використанням патронів гідрокс.

Так, наприклад, *термічний спосіб* заснований на нерівномірному розширенні тіл при концентрованому нагріванні. Нагрівання породи може здійснюватися хімічним способом, шляхом спалювання палива або електричним способом [22].

Реальна гірська порода має внутрішні пори, тріщини, які при тепловому розширенні ділянки змикаються, ущільнюючи породу, і знижують термічну напруга.

При нагріванні зовнішнім джерелом тепла максимальна температура на поверхні з поступовим зниженням по глибині, в залежності від коефіцієнта теплопровідності. Тому породи з високим коефіцієнтом теплопровідності відносяться до важко руйнівним порід при використанні даного способу. Таким чином, не у всіх випадках застосування термічного способу є раціональним або навіть допустимим.

У випадку ж застосування *хімічного способу* руйнування гірської породи використовується спеціальний склад, званий термітом, який випускається у формі порошку або брикетів. Терміт у вигляді порошку при перенесенні розшаровується, а у брикетованого цього не відбувається. Отже, застосування останнього переважніше [23]. В даному випадку руйнування породи відбувається за рахунок нагріву породи при згорянні терміту або на поверхні окремих ділянок породи, або в шпурі, із застосуванням брикетів або порошку, постійно підсипаємого по мірі згорання.

Таким чином, підвищення безпеки робіт і той факт, що собівартість руйнування гірських порід термітом на 30 – 40 % нижче собівартості вибухового способу є перевагою даного способу.

Однак до істотних недоліків слід віднести те, що при зволоженні терміта, при горінні з'являється іскріння, отже, застосування терміту у вологих і обводнених шпурах не припустимо, оскільки це може призвести до опіків обслуговуючого персоналу.

Не менш відомим з хімічних способів і широко застосовуваним на практиці є відбивання за допомогою *невибухових руйнівних сумішей* (НРС), іноді називаються розширюючими цементами або хімічним засобом руйнування [24]. Цей спосіб ґрунтується на збільшенні об'єму маси речовини, що заповнює шпур. До теперішнього часу в нашій країні і за кордоном розроблено кілька композиційних складів невибухових руйнуючих засобів або сумішей [25-28]. Основним компонентом суміші є оксид кальцію, вміст якого становить 60 – 90 % від загальної маси.

Перевагою даного способу є досить проста технологія застосування сумішей НРС. Перед вживанням в порошок додають ініціатор реакції гідратації, в якості якого виступає вода. Утворену суспензію заливають в шпури в породі. В результаті реакції гідратації суміш твердне, збільшується в обсязі, що супроводжується збільшенням тиску на стінки шпуру. Через певний час (2 – 24 год) величина тиску на стінки шпуру стає достатньою (40 – 50 МПа), що призводить до розкриття у шпурі вже існуючих або утворення нових тріщин, так як межа міцності більшості гірських порід при розтягуванні не перевищує 4 – 20 МПа. Так як тиск в шпурі наростає повільно, то процес утворення тріщин можна проконтролювати, що є немало важливим аспектом. Напрямок розвитку тріщин задається схемою розташування та заповнення шпурів сумішшю.

Використання НРС знаходить широке застосування при розробці родовищ природного каменю із-за максимального збереження природної

блочності, відсутності сейсмічного впливу на прилеглий масив. При цьому забезпечується безпека і необхідна продуктивність робіт.

Розробниками складів НРС є: Росія (Вольський цементний завод, ВНИПИ Лад ім. П. П. Будникова), Японія (Bristar, Onoda Cement, Nihon Cement, Chichibu Cement), Англія (Forsrock International), США, ФРН, Чехія [29].

Всі ці склади НРС відрізняються часом спрацювання, який коливається від 2 до 10 год, розвиваючим тиском (30 – 60 МПа), температурою застосування в інтервалі $-5 \dots +30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (268,15... 303,15 К), загальним часом спрацювання (12 – 30 год), видом упаковки (порошок, капсули) [30, 31].

Більшість розроблених типів НРС випускаються у вигляді порошкоподібної речовини, яка для запобігання взаємодії з водою упаковується в поліетиленову плівку.

Руйнування масиву або блоку при правильному використанні НРС відбувається без викидів твердих та газоподібних продуктів. У разі наявності води в заливаємих шпурах, виникає необхідність її видалення разом з пилом і буровим шламом. Якщо порода, що відколюється, володіє підвищеним водопоглинанням, то слід провести гідроізоляцію шпуру, наприклад введенням оболонки з поліетилену. Однак після появи тріщин в породі доцільно проводити розпилення води на поверхні об'єкта, який відколюється, що сприяє збільшенню ширини тріщин, що в свою чергу прискорює процес спрямованого руйнування.

Для різних гірських порід і різних умов питома витрата НРС становить 2–2,5 кг/м^3 в залежності від міцнісних властивостей породи, наявності в ній тріщин, об'єму виділень моноліту, глибини шпурів, відстані між шпурами. Однак застосування НРС можливо тільки на стадії попереднього розпушування гірських порід.

Таким чином, до переваг методу належить повна екологічна безпека, так як відсутні пил, шум, гази. Хоча є і недоліки, такі як висока небезпека, зокрема для очей та шкіри при контакті з НРС, середня продуктивність, а також

залежність терміну захоплення і зусилля від температури (найбільш ефективний діапазон від -5 до $+75$ °C (від 268,15 до 348,15)).

Останнім часом у вітчизняній і зарубіжній практиці отримало широке застосування руйнування гірських порід за допомогою *термогазоструйних пальників* [32], розроблених в КазГТІ (ТР-14/22 – 5м, ТУБР – 7м, ТР – 35, БПР – 60, ТРВ – 12), Харківському авіаційному інституті (ЛТ-1, ПТ-4, ПТ-6).

Потужне локальне нагрівання деяких порід пальниками призводить до їх ефективного руйнування. Цей метод знаходить застосування при відрізанні блоків від масиву, поверхневій обробці каменю, бурінні. Механізм руйнування гірських порід в даному випадку носить характер поверхневого лущення, коли за рахунок згоряння теплоносія здійснюється нерівномірний прогрів оброблюваної поверхні, і за рахунок виникаючих напруг при тепловому розширенні кристалів або зерен, що складають породу, відбувається їх спучування і відділення.

Продуктивність вогнеструйного різання каменю залежить від вмісту в породі темно кольорових мінералів; коефіцієнта рівномірності розподілу мінералів; межі міцності породи при стисканні і розтягуванні; конструктивних і режимних параметрів терморізаків, до яких, насамперед, слід віднести внутрішньо камерного тиску, швидкості витікання газового струменя, величини видалення сопла від поверхні руйнування, типу теплоносія, професійності майстерності оператора.

Живлення вогнеструйних інструментів паливом (гасом) і водою в польових умовах рекомендується здійснювати від забірних ємностей по насосній системі тиском стисненого повітря від компресора. В якості окиснювача в стаціонарних умовах можна використовувати кисень (від балонів), а в польових – повітря від тих же компресорів. Охолодження – водяне або повітряне.

Витрата енергії при використанні терморізаків становить $15 - 20$ кВт*год/м³, а продуктивність $10 - 15$ м³/год [33, 34].

Однак недоліком руйнування порід газотермічними струменями є вибірковість руйнування порід. Рекомендується застосовувати до порід з великим вмістом кварцу, так званих терморуїнуючихся породах: граніти, кварцити, діорити, тобто породи, що використовуються в основному в якості будівельного й облицювального каменю. Також до недоліків відноситься і наявність отруйних газів, тому застосовувати цей спосіб можна тільки в добре провітрюваних місцях тільки на відкритих гірничих роботах.

Для відколювання монолітів стінного каменю застосовують також *хімічні генератори тиску* [35]. Закладання газогенераторних патронів робиться по заздалегідь підготовленій лінії сухих або обводнених шпурів, діаметром не менше 28 мм, завдовжки не менше 80 мм, в температурному режимі від - 30 до 35 °С (від 243,15 до 308,15 К), без використання енергії вибуху.

При ініціації відбувається швидкісне згорання (дефлаграція) газогенеруючої суміші з виділенням великої кількості газів, які створюють необхідні для відколювання моноліту зусилля за лініями концентрації напруги (по лінії шпурів). Такі патрони безпечні у використанні, при транспортуванні і зберіганні. Останні приготування робляться безпосередньо на місцях проведення робіт перед самим використанням.

Вибухові способи відділення блоку від масиву каменю. Вибухові роботи застосовуються в тих випадках, де механічні руйнування є неефективними. Вибуховий відбій застосовується в гірській справі вже з XVII століття [36]. Вибух - це надзвичайно швидке (вибухове) хімічне перетворення твердої речовини в газу, що супроводжується виділенням ударної енергії і утворенням стислих газів, здатних виконувати механічну роботу [37].

У гірській справі широке поширення отримали хімічні вибухи за допомогою вибухових речовин. В цьому випадку під ВР розуміють хімічні сполуки або механічні суміші речовин, здатні під впливом зовнішніх імпульсів до швидких (вибуховим) перетворень, що супроводжуються виділенням тепла і утворенням великої кількості газоподібних продуктів, здатних виконувати механічну роботу. Хімічне перетворення ВР відбувається за рахунок окислення

їх компонентів.

Вибуховий спосіб є універсальним та найбільш поширеним. Вибухове відбивання частини гірської маси від цілого масиву може застосовуватися при будь-якій фортеці породи корисної копалини і порід [38].

Вибухове відбивання негабариту ділитися на [39]:

- відділення за допомогою детонуючого шнура;
- відділення накладними зарядами ВР і кумулятивними зарядами;
- відділення зарядами, розміщеними в заздалегідь пробурених шпурах.

Залежно від форми і розмірів порожнин в породі розрізняють наступні способи ведення вибухових робіт [40, 41]: шпуровий, свердловинний, камерний і накладними зарядами. Найпоширенішими видами відбивання монолітів порохами є наступні: поодинокі свердловинні, групова шпурова, парно-зближена свердловинна або шпурова і контурна [42].

Шпурові заряди застосовуються більше, оскільки вони дозволяють краще використати енергію вибуху. Отже, питома витрата ВР знижується в 3-4 рази в порівнянні з використанням накладних зарядів. Хоча при цьому необхідно витрачати додатковий час на буріння шпурів, проте, цей спосіб є ефективнішим.

Відбій поодинокими свердловинами або груповими шпуровими зарядами, розташованими в площині необхідного відкола, широко використовуються на практиці при добуванні блоків високоміцного облицювального каменю. Проте немає достатньою мірою достовірних методів розрахунку параметрів вибухового відбивання. Також є недостатня кількість інформації про зміну властивостей гірських порід під впливом вибуху зарядів димного пороху.

При використанні цього способу бурять свердловини або шпури в горизонтальній площині, при цьому зарядження їх має ряд особливостей. Непростою являється і технологія їх підривання. Виникнення тріщин усіх систем і напрями їх розвитку при поодинокому свердловинному і при багатошпуровому вибухах ідентичні [43].

При багатошпуровому підриванні середовище навколо кожного із зарядів до зустрічі полів напруги знаходиться в такому ж стані, як і при поодинокому заряді. Тільки при зустрічі полів напруги утворюється єдина зона дроблення каменю. При цьому радіальні тріщини є основними. Монолітність же каменю при вибуховому відбої металевими ВР порушується радіальними тріщинами на глибину 10 - 15 діаметрів заряду, а іноді і до 25 діаметрів [44]. Тому при використанні вибухової технології дуже важливо прогнозувати розвиток мікротріщинуватості каменю і зниження його міцнісних властивостей.

Характерним є те, що міцність каменю в шарі шпуру (свердловини) значно менша, ніж в шарі між шпурами. Зниження міцності порід після вибуху пояснюється дією навантажень в масиві в межах дислокації, що виражаються в порушенні монолітності каменю через мікротріщини. Мікротріщини, що виникають при вибуху, надалі розширюються під дією атмосферних явищ, що знижує довговічність виробів.

У разі, коли масив має горизонтальні (постільні) тріщини відшаровування і знаходиться в природному напруженому стані, то найкращі результати в таких умовах дає підривання парнозближених зарядів. До переваг цього виду вибухового відбою слід віднести досить високу продуктивність при невеликих питомих енерговитратах.

Для забезпечення необхідної спрямованості дії поодинокого заряду і зменшення порушення цілісності каменю вибухом доцільне застосування короткоуповільненого підривання. Характер відхилень контурів відокремлюваних монолітів від лінії шпурів при миттєвому і короткоуповільненому підриванні має істотні відмінності, що пояснюється різницею в механізмі формування тріщин відколу при цих видах підривання. У першому випадку магістральна тріщина формується в результаті злиття тріщин, що окремо розвиваються від шпурів, і лінійні відхилення контурів відокремлюваного моноліту обумовлені в основному відхиленнями шпурів від проектною площини відколу. При миттєвому ж підриванні утворення

магістральної тріщини відбувається шляхом злиття довільно орієнтованих між шпурами тріщин.

Також вживаним видом вибухового відбивання є контурне. Шпурові заряди в даному випадку розміщують уздовж лінії передбачуваного відколювання, розташованої між врубовими шпарами, пройденими углиб масиву на відстань, рівну ширині відокремлюваного моноліту. За цією технологією спочатку проходять розрізну траншею, потім перпендикулярно голій бічній поверхні пласта, обмеженого постільною тріщиною, проходять дві врубові шпари, відстань між якими дорівнює довжині відокремлюваного моноліту. Після цього в проміжку між щілинами паралельно фронтальній голій поверхні моноліту бурять шпури, які висаджують в повітря одночасно з вертикальними.

Таким чином, при використанні вибухових речовин для відбивання блокового каменю проводять наступні операції:

- буріння по лінії відколювання вручну або автоматично отворів шпурів;
- розміщення патронованого заряду в отворах (зазвичай використовують чорний порох, динаміт, желатин та ін. або детонуючий шнур у вигляді готових патронів або виробів);
- застосування гатки інертними матеріалами або водою для уповільнення виходів газів - продуктів вибуху;
- вибух одночасно усіх зарядів з утворенням рівних поверхонь [45, 46].

Не зважаючи на простоту і дешевизну цього методу його застосування обмежене із-за отримання значних відходів і нерівностей отриманих поверхонь [47, 48]. Причому цей метод вибірковий, так у разі граніту він прийнятний, то для мармуру цей метод не рекомендується. Також недоліками є ризик при транспортуванні, зберіганні і використанні; сильна дія на довкілля: вибух, пил, гази, що отруюють речовини, уламки породи, сильний звуковий ефект, необхідність віддалення від житла. Не сприятливим показником для використання в широких масштабах цього способу відбивання є і середня продуктивність. До того ж використання ВР при добуванні блоків моноліту

гірських порід, проходці тунелів шпуровими зарядами, знижує вихід кондиційного каменю [37] чи відбувається позаконтурне руйнування масиву внаслідок напруги, що виникає під впливом детонації (і пов'язаною з нею бризантністю), властивій всякому ВР в тій чи іншій мірі.

Вибухогідролічний спосіб відбивання декоративного каменю. Також для відбивання блочного каменю застосовується вибухогідролічний спосіб. Можливість використання води в якості робочого тіла полягає в тому, що час релаксації для води, по останніх дослідженнях, складає $1 \div 10$ мс [49]. Для отримання гідролічного удару при розкладанні ВР в рідині, а також з метою максимального використання її енергії, необхідно виконання умови: тривалість процесу вибухового розкладання не повинна перевищувати час релаксації рідини (час, необхідний для встановлення рівноважного стану параметрів рідини: тиску, температури, об'єму і т.д.).

Істотний вплив на Вибухогідролічний ефект роблять і властивості рідини (в'язкість, стисливість). Чим більше в'язкості, тим більше часу релаксації рідини, тобто покращуються умови вибухогідролічного удару [50]. Тому для отримання гідролічного удару в рідині з використанням ВР необхідно співвіднести час релаксації рідини і тривалість процесу розкладання ВР. Доцільне застосування ВР з високою швидкістю детонації (5000 - 7000 м/с), а також використання рідини з більшою в'язкістю і малим коефіцієнтом об'ємного стискування.

Збільшення глибини занурення заряду в шпур, залитого водою, позитивно позначається на мірі використання енергії вибуху, оскільки зростає час дії удару на стінки шпуру за рахунок збільшення маси рідини. Також відбувається збільшення часу вильоту рідини з шпуру, підвищується загальний імпульс вантаження за рахунок збільшення площі зіткнення заряду з водою і зменшення впливу вільної поверхні.

Технологія використання вибухогідролічного ефекту на практиці здійснюється таким чином. Буряться шпури діаметром 42 мм і заливаються водою. Якщо спостерігається витік води, в польових умовах шпур заздалегідь

заповнюють розчином глини і забійником розмазують по стінах шпуру. Потім водостійке ВР разом з ініціатором поміщають на дно шпуру, а неводостійке – в герметичну оболонку (поліетиленову ампулу).

На підставі аналізу результатів застосування вибухогідравлічного методу для відбою і вторинного дроблення гірських порід в порівнянні із звичайним вибуховим способом питома витрата ВР знижується в 2-4 рази, розліт шматків – в 15-20 разів, знижується також і сейсмічний ефект [51].

Вибухогідравлічний метод рекомендується застосовувати для вторинного дроблення негабаритів, а також при вибухах в обмежених умовах. В результаті використання методу зберігається структура гірських порід масиву після вибуху, а відповідним підбором параметрів БВР забезпечується необхідне збереження сировини. В умовах геологорозвідувальних робіт застосування вищеприписаного методу дозволяє економити ВР в 2-4 рази, що особливо важливо у важкодоступних місцях, куди необхідне устаткування і матеріали доставляються повітряним транспортом.

До недоліків цього методу можна віднести складність вживаної конструкції і малу продуктивність.

Застосування детонуючого шнура для відбою блокового каменю. Окрім описаних вибухових методів руйнування, до спеціальних відносяться нетрадиційні методи використання ВР і засобів підривання (ДШ) при гідровибуховому способі (з малою кількістю ВР), при відбиванні з використанням ДШ, ДШ в комплекті з НРС, ДШ з водою. З досвіду вибухових робіт, які проводилися в Україні, Росії, США, Швеції, Іспанії і інших країн, детонуючі шнури успішно застосовуються в умовах [52, 53]:

- потенційної небезпеки виникнення блукаючих струмів;
- одночасної ініціації груп зарядів ВР без істотних уповільнень в спрацьовуванні окремих зарядів;
- багаторядної або багатоярусної ініціації зарядів ВР в глибоких свердловинах великого діаметру;
- дублювання електричної системи ініціації в тяжких умовах;

- в глибоких дорогих свердловинах, пробурених по тріщинуватих породах;
- ініціації зарядів ВР під час вторинного підривання шматків негабаритів в рудоспусках і так далі.

Метод відбою гірських порід з використанням детонуючого шнура широко застосовується при видобуванні блочного каменю. В даному випадку нитку або дві нитки ДШ розміщують в сухих шпурах, пробурених по лінії передбачуваного відколювання. Невелика маса заряду не призводить до великого тріщиноутворення. Причому відбивання може здійснюватися в сухих шпурах, в шпурах з демпфуючими прокладеннями, заповнених буровою дрібницею або водою.

При вибуху ДШ створюється детонаційна хвиля, що генерує ударну повітряну хвилю, і утворюються продукти розкладання ВР. Досягнувши ударною хвилею і газами стінки шпуру в породі виникає хвиля напруги. Напруга, що розвивається ударною хвилею, діє десятками мікросекунд, а від газів, що розширюються, – на два-три порядки далі, тобто порода піддається динамічній і квазістатичній дії. Динамічна дія в пришпуровій зоні не призводить до остаточного руйнування і дія хвилі напруги на породу обмежується утворенням первинних тріщин на стінках шпурів і розвитком макродефектів або тріщин, що існували до вибуху. Повний розвиток тріщини між шпурами, що розкривається, і відділення блоку відбувається на стадії квазістатичної дії продуктів вибуху.

У гірничорудній промисловості на кар'єрах застосовують відбивання гірської маси вертикальними і похилими свердловинними зарядами діаметром 100-320 мм, шпуровими зарядами діаметром до 70 мм і в окремих випадках камерними зарядами величиною до сотень тонн [54].

Широко поширений спосіб руйнування гірських порід свердловинними зарядами з ініціацією вибухової речовини за допомогою детонуючого шнура включає буріння свердловин, установку проміжних детонаторів (бойовиків), що обв'язали детонуючим шнуром, виведення ДШ зі свердловини на поверхню,

заряджання свердловини ВР, гатку свердловини, з'єднання ДШ з вибуховою мережею, підривання вибухової мережі за допомогою електродетонаторів [55].

За відомостями різних дослідників [56, 57], глибина поширення тріщин в масив може коливатися в межах 0,05 - 0,3 м. Слід зазначити, що при гідровибуховому способі відбою зона порушення навколо шпуру збільшується в 3-5 разів в порівнянні з вибухом в сухих шпурах. Так, наприклад, в Швеції нитка детонаційного шнура розташовується по усій довжині в центрі низькобризантної ВР [58]. У Росії підприємство "Кристал" випускає заряди ЗША-14 по ТУ 7511903-561-93, в яких усередині проходить нитка детонуючого шнура [59].

Таким чином, основною гідністю підривання за допомогою ДШ є мінімальна небезпека виконання заряджання і особливо ліквідації відмов і простота їх виконання. До недоліків підривання за допомогою ДШ слід віднести відсутність приладового контролю справності мережі перед вибухом і те, що високобризантна ВР при детонації не забезпечує повного перетворення низькобризантної ВР на газоподібні продукти, що знижує якість вибухових робіт і здорожує їх.

Електрогідравлічний метод відбивання гірських порід. Застосування цього методу ґрунтоване на ефекті Юткина [60], відповідно до якого при електричному розряді в рідині формується ударна хвиля, яка, впливаючи на яку-небудь перешкоду, викликає руйнування. Енергія передається перешкоді від розряду через рідке середовище. Руйнування навколо шпуру при дії первинної хвилі простежується на відстань до трьох радіусів шпуру.

У Казахському державному технічному університеті розроблені декілька модифікацій електрогідравлічних установок (ПЭГУ). Маса установки залежно від типу коливається від 2,5 до 9,5 кг. Чисельність персоналу для проведення робіт – 2 людини.

Проте установки такого типу рідко застосовуються, особливо в польових умовах. Це пов'язано з необхідністю наявності електричного струму, що українською навіть при використанні пересувних електростанцій. Установки

характеризуються підвищеною небезпекою, особливо в дощову погоду і в ранні години дня при підвищеній вологості. Окрім цього, електрогідравлічні детонатори часто вилітають з шпуру до руйнування. Тому установки подібного типу можуть використовуватися в стаціонарних умовах.

Останніми роками все більшого поширення набувають різні види електрогідравлічного ефекту, зокрема, електричний вибух провідників [61]. Суть цього методу полягає в тому, що розряд електричної енергії проходить не через проміжок між електродами, а через дротяну перемичку між ними, і усе це здійснюється в рідкому середовищі. Параметри ударної хвилі залежать від параметрів джерела струму і зволікання. Регулювати параметри можна діаметром, довжиною, формою (циліндрична, плоска) і теплоємністю вибухаючого зволікання. Найбільше поширення отримали дроти з міді й алюмінію. Робоча рідина, що заповнює шпур, потрібна не лише для відтворення електрогідравлічного удару, але і виконує роль клину, що бере участь в руйнуванні середовища і чинить квазістатичний тиск (внаслідок незначної швидкості руху).

Технологія відбивання з використанням електрогідравлічного вибуху дроту полягає в наступному: в порідній окремої буриться шпур, всередину шпуру заливається вода і поміщається детонатор. Потім впродовж деякого часу (45 - 70 с) здійснюється заряд конденсатора електричною енергією і, нарешті, безпосередньо розряд і операції по зняттю залишкової напруги. Так, наприклад, для відбою граніту об'ємом 3 - 5 м³ витрачається до 0,3 - 0,5 год. Вищеописаний спосіб руйнування гірських порід рекомендується застосовувати при відбиванні малопотужних жил корисної копалини (каменесамоквітна та кристалічна сировина). Отже, одним з недоліків цього способу є вибірковість порід для відбивання, що значно зменшує область застосування.

Застосування сучасних вибухових зарядів зарубіжного і вітчизняного виробництва. Фінськими вченими проводилися випробування, в ході яких порівнювали тріщини, які утворюються навколо шпуру при добуванні блочного каменю з використанням К-труб, чорного пороху і деякої іншої ВР фінського

виробництва, а також ДШ з наважкою 40 г/м. Було виявлено, що найменша кількість і довжина тріщин у граніті утворюється в ході проведення робіт по добуванню блочного каменю з використанням К-труб (викликано вибухом руйнування каменю і поява тріщин тільки на 2 см товщини блоку, на відміну від ДШ з наважкою 40 г/м, при використанні якого були виявлені поодинокі тріщини завдовжки до 65 см). Наявність тріщин так само спостерігалася і при використанні інших ВР під час добування блочного каменю, хоча і меншої довжини, ніж у разі застосування ДШ з наважкою 40 г/м.

За кордоном на всіх сучасних кам'яних кар'єрах використовується техніка м'якого вибуху із застосуванням спеціальних пластикових зарядів, таких як пластикові зарядні трубки (К-заряди) фінської фірми "Форсіт" [11, 62]. Вибуховий склад К-зарядів фінської фірми "Форсіт" для відбивання блочного каменю має швидкість детонації 1,8 - 2,1 км/с при критичному діаметрі ~ 17 мм і щільність 0,95 - 1,05 г/см³. При цьому об'єм газів, які виділяються при розкладанні ВР складає до 160 л/кг. Калорійність такого вибухового складу складає 358 ккал/кг.

Вибухова суміш трубчастого К-заряду вміщує нітроефіри (суміш нітрогліцерину і нітрогліколя) і кремнезем. Нітроефіри викликають головний біль при попаданні на шкіру людини або від впливу забрудненого ними повітря. Це потребує застосування персональних засобів захисту (гумові рукавички, респіратори, і тому подібне). Окрім цього у вибуховій суміші К-зарядів недостатня водостійкість, що не дозволяє їх експлуатацію в обводнених шпурах.

Достоїнствами К-зарядів є [63]:

- простота заряджання;
- відсутність розсипів ВР, які підвищують безпеку робіт на кар'єрі;
- легкість регуляції кількості ВР в шпурі;
- наявність повітряного прошарку між зарядом і стінками шпуру, що у свою чергу знижує як піковий тиск, який створюється при детонації, так і кількість, і розміри тріщин, у відокремлюваному блоці;

- використання ДШ дає можливість ініціювати К-заряди, які знаходяться в шпурі, практично одночасно, створюючи тим самим рівні навантаження по усій довжині шпуру;

- зниження кількості викидів шкідливих речовин в атмосферу, в результаті меншої кількості газів (160 л/кг), що виділилися, навіть порівняно з чорним порохом (280 л/кг);

- зменшення витрат ВР порівняно з димним порохом.

Заряди такого ж типу розроблені в Швеції ("Гурит-А"). Проте вони мають дещо високу швидкість детонації (4,0 км/с), що не дозволяє провести м'якого відділення блоку від масиву [11]. У Росії в 1993 році Ленінградським гірничим інститутом в співпраці із СКТБ "Технолог" були створені для робіт на блокових кар'єрах трубчасті заряди марки "Гранилен", які є аналогом вищезгаданих закордонних пластикових зарядів [64]. Низька швидкість детонації при високій щільності, невисока чутливість до механічних впливів, технологічність при заряджанні шпурів, безпечність при перевезенні і використанні забезпечують перспективність зарядів "Гранилен". Порівняльні характеристики вибухових речовин зарядів, розроблених в різних країнах, приведені в таблиці 1.1.

В Україні компанія "Лагран", що займається здійсненням гірських робіт, пропонує невибухову технологію витягання блокового каменю на кар'єрах за допомогою генератора тиску хімічного (ГТХ) "ЛІТОКОЛ". ГТХ призначений для використання в гірському добуванні для відділення гірських порід (граніту, лабрадориту, габро та ін.) від масиву, розділення бетонних блоків у будівництві і реконструкції [65].

Таблиця 1.1 - Порівняльні характеристики засобів для відбою блокового каменю

Характеристики	Гурит-А	Форсіт	Димний порох	Грани лен-1	Грани лен-2	Грани лен-3
Щільність заряду, г/см ³	1,0-1,3	0,95	0,9-1,0	1,86	1,87	1,86
Швидкість детонації, м/с	4000	1700-2000	1200-1600	1500	2600	2400
Теплота вибуху, кДж/кг	3800	1200-1500	3024	1550	2670	2070
Лінійна маса ВР, кг/м	0,11-0,24	0,11-0,24	0,80-1,20	0,14	0,28	0,36
Об'єм газів, л/кг	404	160	280	416	490	440
Діаметр заряду, мм	11-17	11-17	32-42	11,5	15,0	17,0
Діаметр шпуру, мм	23-43	27-32	32-42	28-32	32-42	42-50

У конструкції ГТХ "ЛІТОКОЛ" (рис. 1.1) циліндричний корпус виконаний з поліетиленової труби. З обох боків він закритий полімерними пробками, які забезпечують герметичність внутрішньої порожнини корпусу. Усередині корпусу розміщена газогенеруюча суміш (на основі нітрату натрію) і електричний пускач. Ініціація здійснюється за допомогою стандартного джерела струму. В результаті відбувається швидкісне згорання газогенеруючої суміші з виділенням великої кількості газів, внаслідок чого здійснюється розколювання гірської породи.

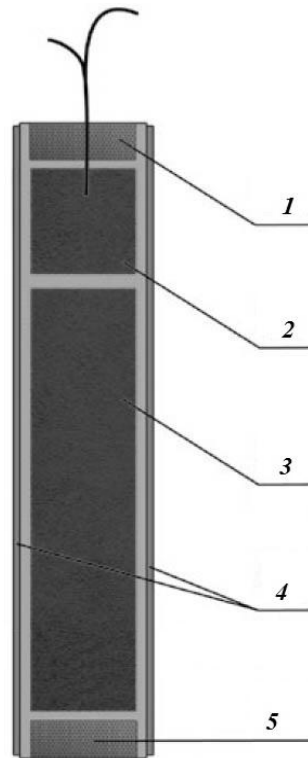


Рис. 1.1 – Конструкція ГТХ «ЛІТОКОЛ»

1,5 - полімерна пробка, 2 - електричний пускач, 3 - газогенеруюча суміш,
4 - поліетиленова труба.

Закладання газогенераторних патронів робиться по заздалегідь підготовленій лінії сухих або обводнених шпурів, діаметром не менше 28 мм, завдовжки не менше 80 мм, в температурному режимі від - 30 °С до 35 °С (від 243,18 до 308,15 К), без використання енергії вибуху.

Принцип дії газогенераторних патронів полягає в тому, що при ініціації відбувається швидкісне згорання (дефлаграція) газогенеруючих сумішей з виділенням великої кількості газів, які створюють необхідні для відколювання моноліту зусилля із ліній концентрації напруги (по лінії шпурів).

Газогенераторний патрон є полімерним циліндричним корпусом, закритим з двох сторін полімерними кірками, які забезпечують герметизацію внутрішньої порожнини корпусу. Усередині розташована газогенеруюча суміш і пускач електричний. Ініціація робиться за допомогою стандартного джерела струму.

Вище наведено опис будови і принципу дії газогенераторних патронів, виготовлених фірмою "Лагран", і успішно вживаних на багатьох кар'єрах Житомирської області. У більшості випадків це кар'єри, що займаються добуванням габро. Це пов'язано з особливостями розробки масивів і фізико-технічними властивостями гірських порід.

Підвищення ефективності відколювання блоків за допомогою газогенераторних патронів можливо шляхом оптимізації параметрів робіт видобування (відстані між шпурами, діаметру шпурів, заставляння патронів та ін.) на основі вивчення механізму і величини руйнівної напруги при відбиванні.

Недоліками даних газогенераторів є те, що маловивченими, являються вплив швидкості горіння газогенератора на якість відколювання блоку, чинники, що впливають на швидкість горіння суміші (хімічні добавки, щільність складу, подрібнення компонентів, розміри корпусу патрона, рецептура приготування). Також до недоліків слід віднести гігроскопічність, чутливість до різного роду дій, а також утворення токсичних газів при горінні основного компонента газогенеруючої суміші, що ускладнює процес виготовлення, транспортування і власне застосування цих патронів.

Виходячи з переваг і дослідів, проведених зарубіжними вченими, а також підвищенням попиту на продукцію з блочного каменю, розробка конструкції подовжених зарядів вітчизняного виробництва (типу К-труб) є актуальною задачею. Однак, перевезення вибухових зарядів від підприємства-виробника до місця проведення підривних робіт вимагає наявності дозволу на перевезення і спеціального транспорту, що ускладнює застосування даної технології.

Оскільки в Україні таких зарядів місцевого приготування не розроблено, в роботі поставлено завдання створення власних безпечних за технікою застосування та екологією низькоенергетичних вибухових речовин для виготовлення зарядів типу К-труб на місці проведення вибухових робіт і відповідно якісного, безпечного та економічно конкурентного засобу відбивання блочного каменю.

1.2. Перхлорати та їх застосування в промислових ВР

Промислові вибухові речовини (ПВР) повинні мати низьку чутливість до зовнішніх дій, бути безпечними у використанні, при транспортуванні і зберіганні, мати відносно невисоку вартість. Вони не повинні чинити шкідливу дію на людину, як при виготовленні, так і в процесі застосування. В той же час ПВР мають бути досить потужними і мати високу швидкість детонації, безвідмовно детонувати від сучасних засобів ініціації, забезпечувати стійку детонацію по всій масі, зберігати свої властивості впродовж тривалого періоду знаходження в зарядних місткостях [66-70]. Проте для виконання деяких вибухових робіт, наприклад, для відбивання блочного каменю, необхідні ПВР з низькими величинами швидкості детонації.

Відомо, що деякі піротехнічні суміші, що складаються з окисника і пального [71] можуть мати низькі швидкості детонації, теплоту вибуху і критичний діаметр детонації. Тому було поставлене завдання вирішення проблеми розробки низькошвидкісних вибухових речовин для відбивання блочного каменю нетрадиційним шляхом використання піротехнічних сумішей.

Піротехнічні склади складаються з окисника і пального. Окисник – це речовина, що містить надмірний кисень, який витрачається при вибуху на окислення горючих елементів [72]. Суміш з окисника і пального називається основною подвійною сумішшю. Для отримання різних по дії складів до основної суміші додаються різні компоненти або змішуються різні основні суміші [73]. Таким чином, можна отримати багато сумішей, що відрізняються за властивостями, або так званих піротехнічних складів.

Важливим питанням при складанні рецептури піротехнічної суміші є вибір окисника. По хімічному складу окисники, вживані в піротехніці, можна розділити на наступні основні групи: 1) нітрати; 2) хлорати; 3) перхлорати [74], які широко використовуються в різних галузях господарства України.

Властивості найбільш важливих окисників, використовуваних в піротехніці, приведені в таблиці 1.2 [75].

Виходячи з високої гігроскопічності, чутливості до механічних і теплових імпульсів, шкідливої дії на людину в процесі виготовлення і застосування [76-84], нітрати і хлорати не застосовні для компонування гетерогенної системи, що розробляється. В даному випадку в якості окисника найбільший інтерес представляють перхлорати.

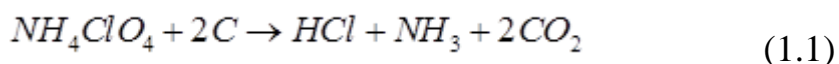
Таблиця 1.2 Властивості найбільш важливих піротехнічних окисників

Найменування окисника	Формула	Молекулярна вага, г/моль	Теплота утворення, кал	Температура плавлення, °С	Температура розкладання, °С	Примітка
Хлорат калію	KClO_3	122,56	89,6	357	364	
Хлорат барію	$\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	322,29	173,9	—	300	
Хлорат натрію	NaClO_3	106,46	82,3	255	350	Гігроскопічний
Перхлорат калію	KClO_4	138,56	112,0	610	420	Плавиться з розкладом
Перхлорат барію	$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$	336,29	210,2	505	—	
Нітрат калію	KNO_3	101,10	118,8	337	400	
Нітрат натрію	NaNO_3	85,00	112,1	312	—	Гігроскопічний
Нітрат барію	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	261,39	238,2	593	вище $t_{\text{пл}}$	
Нітрат стронцію	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	211,62	234,4	645	—	Гігроскопічний
Переокис барію	BaO_2	169,37	151,7	—	795	
Двоокис марганцю	MnO_2	86,93	86,93	плавиться з розкладом при 530°С		
Перманганат калію	KMnO_4	158,03	194,2	—	200	

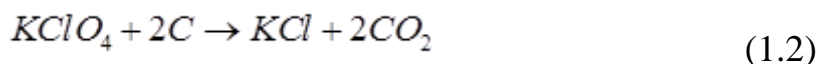
Останнім часом для проведення вибухових робіт все частіше використовують перхлорати в суміші з іншими речовинами. Також перхлорати знаходять своє застосування і у військовій справі. Починаючи з кінця 70-х років у виробництві сигнальних ракет, вибухових сумішей і зарядів все більше використовують перхлорат амонію, який при вибуху утворює велику кількість газоподібних продуктів. Найбільше поширення у військовій промисловості має також перхлорат амонію, особливо часто його використовують армії США і Франції.

О. Карлсон – президент фірми "Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag" виявив, що перхлорати можуть бути використані як носії кисню, необхідного для забезпечення горіння з вибухом речовин, подібних до сірки або різних органічних сполук. Горіння здійснюється при тісному змішуванні окисника з паливом. Такі суміші виявилися відносно безпечними в зверненні, але миттєво вибухали при застосуванні відповідного детонатора. Більшість перхлоратів неорганічних речовин, окрім солей калію або амонію, виявилися занадто гігроскопічними, що перешкоджало їх вживанню для цих цілей. В той же час перхлорати калію і амонію значно розрізняються за характером їх вибухової дії.

При взаємодії перхлорату амонію з вуглецем уся вибухова речовина перетворюється на газ [85, 86]:



об'єм якого удвічі більше об'єму газу, що виділяється в результаті вибуху при реакції між перхлоратом калію і вуглецем :



Тому в першому випадку сила вибуху значно більше.

Характерною особливістю ВР на основі перхлоратів є їх велика безпека, обумовлена тим, що вони набагато менш чутливі до удару, ніж ВР на основі нітрогліцерину, особливо при зниженій температурі. Крім того, перевагою

перхлоратів можна вважати те, що в умовах жаркого клімату вони не ексудують і на відміну від динаміту "відносно не токсичні". Загалом, швидкість детонації перхлоратних ВР менша, ніж швидкість детонації нітрогліцерину, але вони здатні виконати відносно більшу вибухову дію. Сфера застосування перхлоратів дуже широка. Так, вживаючи суміш перхлоратів калію і амонію в різних співвідношеннях з нітратом натрію або у поєднанні з ВР інших типів (наприклад, з органічними нітросполуками), можна так розрахувати вибухову дію, щоб вона було достатня для руйнування лише матеріалу, що підлягає вибуху. Як тверда, так і м'яка гірська порода можуть бути роздроблені на дрібні шматочки або ж тільки на великі шматки, наприклад, при добування будівельного каменю. З іншого боку, динаміт має більш постійний характер дії і в основному призначений для дроблення. ВР на основі перхлоратів мають більшу фугасність, ніж динаміт, що являється у свою чергу сильнішою бризантною ВР [87].

Як вказувалося, вище, ВР на основі перхлорату амонію, продукти горіння яких газоподібні, здатні викликати вибух більшої сили, ніж ВР на основі перхлорату калію, оскільки в останньому випадку утворюється тверда речовина KCl. Тому при руйнуванні м'яких гірських порід придатніші ВР, що містять перхлорат калію. Проте слід враховувати, що зазвичай одним з продуктів згорання перхлорату амонію є хлористий водень, газ, що має подразливу дію і, отже, украй небажаний в копальнях.

У вугільних шахтах, розробку яких ускладнюється присутністю копальневого газу, застосування ВР на основі перхлорату калію набагато безпечніше, ніж використання ВР інших типів.

В якості компонентів вибухових речовин багато авторів рекомендують різні комбінації перхлоратів та інших окисників. У 1909 р. Жирар опублікував оглядову статтю про ВР на основі хлоратів і перхлоратів, в якій він описав 258 складів, що згадуються в літературі з 1785 р., коли Бертолле відкрив, що при обережному нагріванні хлорату калію до температури плавлення і вище утворюється кисень [88, 89].

Упродовж першої світової війни і відразу після неї вибуховим речовинам на основі перхлоратів приділялася велика увага. У багатьох країнах були видані патенти на застосування в якості вибухових речовин сумішей різних перхлоратів з нітратами і нітропохідними таких з'єднань, як толуол, бензол, целюлоза і т. д., зазвичай у поєднанні з іншими горючими органічними речовинами.

В опублікованому Медаром огляді про застосування вибухових речовин у французькій гірничорудній промисловості вказується, що суміші перхлорату амонію з іншими високоефективними ВР, наприклад, з гексогеном (продуктом нітрації уротропіну), представляють інтерес завдяки прекрасним вибуховим властивостям. Останнім часом у Франції проявляється тенденція до збільшення використання перхлорату амонію разом з різними високоактивними ВР, причому вже після другої світової війни видані декілька патентів на такі суміші [50].

Окрім ВР на основі органічних нітросполук для спеціальних цілей, можливе застосування перхлоратів у поєднанні з іншими типами речовин; так, відносно безпечні у зверненні суміші ферро- і фериціанидів з перхлоратом калію, які легко вибухають при простому підпалі. У суміші з перхлоратом амонію може вживатися кремній або його похідні, наприклад, феросиліцій, силіциди алюмінію або лужноземельних металів.

Хоча в Європі останнім часом використання перхлоратів для спеціальних вибухових робіт отримало загальне визнання, в США перхлорати знайшли лише дуже обмежене застосування. Так, в американській технологічній енциклопедії в главі, присвяченій загальним питанням вибухових речовин, майже зовсім не приділяється уваги перхлоратам. Подібне відношення до цих питань серед американських фахівців, працюючих в промисловості вибухових речовин, можливо викликано тим, що ВР на основі перхлоратів не були дозволені в США для вживання в копальнях, і лише небагато підприємств почали освоювати виробництво перхлоратів, тоді як в Європі, зокрема в Швеції, для великих заводів вже впродовж багатьох років ці ВР є основним

видом продукції. Іншим чинником, що вплинув на відсутність в США інтересу до перхлоратів, ймовірно, послужили безуспішні спроби частини авторів-підричників з'ясувати різницю між окремими властивостями хлоратів і перхлоратів [75, 87].

Також перхлорати вживають в сумішевому твердому паливі в якості єдиного або головного окисника, розподіленого в основній масі пального [90]. Проте можливе використання їх замість нітратів в гомогенному твердому паливі або бездимних (колоїдальних) порохах у вигляді додаткового окисника, не відокремленого від пального.

Перхлорати застосовують у виробництві вибухових і піротехнічних матеріалів. Запропоновані 74 суміші, що містить ~60% KClO_4 , що утворюють гігроскопічний дим для регулювання атмосферних опадів.

1.3. Аналіз основних принципів розробки промислових вибухових речовин на основі ПХК і закономірностей його термічного розкладання

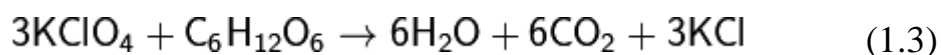
Перхлорат калію (хлорноокислий калій) – хімічна сполука з формулою KClO_4 , належить до дуже сильних окисників. Основні способи застосування перхлорату калію: у феєрверках, твердих ракетних паливах, у складі вибухових речовин - перхлоратитів, в запальниках - хлопавках, петардах [90].

Крім того, в піротехніці найчастіше застосовується перхлорат калію [87, 91].

ПХК має позитивний кисневий баланс 46%, високу щільність $2,5 \text{ г/см}^3$, низьку гігроскопічність (розчинність у воді при 20°C ($293,15 \text{ K}$) складає 18 г/100 мл) і злежуваність, що значно нижче чим у інших окисників, наприклад, хлоратів. Плавиться в чистому вигляді при акуратному нагріванні близько 610°C ($883,15 \text{ K}$), хоча, поступове розкладання починається вже при 300°C ($573,15 \text{ K}$), інтенсивність якого залежить від кількості домішок. Має дві алотропні модифікації, перехід між ними $299,5^\circ\text{C}$ ($572,65 \text{ K}$). При розкладанні перхлорат калію виділяє мало тепла ($0,6 \text{ кДж/міль}$), калорійність 103 ккал/моль .

Перхлорат калію на відміну від хлорату, має меншу сприйнятливість до тертя, що виключає його з числа компонентів фрикційних і накольних складів [92, 93], але містить більше кисню, що робить його переважнішим компонентом піротехнічних, запалювальних, трасуючих і інших складів.

Перхлорат калію як окиснювач може взаємодіяти з широким колом горючих речовин, наприклад, з глюкозою:



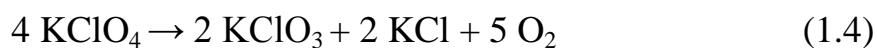
Таким чином, з точки зору безпеки при використанні низьких енергетичних показників (низької калорійності і малого об'єму газоподібних продуктів при розкладанні), високої стабільності, з розглянутих і доступних окисників перхлорат калію більшою мірою задовольняє вимогам для компонування рецептур сумішевих ВР [94].

Перхлорат калію є одним з сильних окисників, який має значний позитивний кисневий баланс. Кисневим балансом (КБ) називається співвідношення між вмістом кисню у складі ВР і його кількістю, необхідною для повного окислення горючих компонентів до їх вищих оксидів в процесі вибухового перетворення.

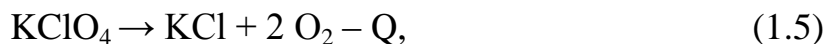
Проте ПХК розкладається з укрій малим виділенням тепла, і тому вибухове розкладання в складах з KClO_4 виникає і поширюється насилу [71]. При спалюванні ПХК у великих об'ємах (до 100 кг) переходу горіння в детонацію не спостерігається.

Результати досліджень термічного розкладання перхлорату калію, узагальнені в [69, 74-75], дозволили сформулювати загальні уявлення про механізм процесу.

Перхлорат калію при температурі 420 °C (693,15 K) починає розкладатися по рівнянню:



При енергійнішому нагріванні або в суміші з горючими речовинами розкладання ПХК йде з утворенням хлористого калію і кисню згідно з рівнянням:



де Q – кількість тепла, потрібна для розкладання перхлорату.

Розкладання перхлорату калію відбувається з поглинанням тепла, тому суміші з перхлоратом менш чутливі до вибуху (детонація) по порівнянню, наприклад, із складами, які в якості окисника містять хлорат калію.

Чистий перхлорат калію розкладається при $537 - 600^\circ\text{C}$ ($810,15 - 873,15$ К) на KCl і O_2 . В якості проміжного продукту утворюється KCl , який, розплавляючись, прискорює розкладання. Відомо, що реакція прискорюється у присутності KCl , KBr , KI , Cu , Fe , Co , MgO та ін. [73]. Проте дія різних добавок на термічне розкладання ПХК практично не вивчена на даний момент.

Аналіз існуючих літературних джерел показав, що широко вживані в Україні способи відбивання блокового каменю мають наступні недоліки:

- низька продуктивність і якість готової продукції, складність забезпечення безпеки робіт;
- підвищена трудомісткість виконання ряду технологічних операцій, громіздкість вживаного устаткування;
- низька фізична і хімічна стабільність, небезпека вибухів при їх зберіганні, застосуванні і транспортуванні вживаних ВР;
- сильна дія на довкілля: вибух, пил, гази, що отруюють речовини, уламки породи, сильний звуковий ефект, необхідність видалення від житла на значні відстані;
- відсутність приладового контролю справності мережі перед вибухом і те, що високобризантна ВР при детонації не забезпечує повного перетворення низькобризантної ВР на газоподібні продукти, що знижує якість вибухових робіт і здорожує їх і так далі.

Виходячи з аналізу стану наукових досліджень в області розробки і практичного застосування сучасних методів відділення блочного каменю, у вступі до цієї роботи поставлені завдання досліджень по створенню низькошвидкісних гетерогенних систем на основі ПХК, які відповідали б вимогам, що пред'являються до засобів м'якого відбивання блочного каменю шляхом приготування вибухових засобів підривання на основі невибухових компонентів безпосередньо на місці виконання вибухових робіт.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЕРХЛОРАТНИХ ВИБУХОВИХ СКЛАДІВ ДЛЯ ЗАРЯДІВ КАР'ЄРНОГО ВИГОТОВЛЕННЯ

Аналіз приведених в огляді літературних і патентних джерел показує, що перхлорат калію є одним з сильних і поширених окисників, який використовується у багатьох рецептурах піротехнічних систем, що не мають вибухових властивостей. Також визначено, що на основі перхлорату калію і пального можна успішно створювати високоефективні гетерогенні енергонасичені системи, які по технологічності, безпеці, екологічній чистоті значно перевершують наявні промислові ВР, не поступаючись останнім по працездатності.

При цьому ключовою проблемою створення гетерогенних систем із заданими властивостями є отримання стабільних високодисперсних сумішевих ВР із застосуванням каталізаторів розкладання, що забезпечують якнайповніше виділення потенційної енергії системи.

Вирішення цієї задачі неможливе без встановлення закономірностей термічного розкладання перхлорату калію – як основного компонента сумішевих вибухових речовин піротехнічного типу. Не зважаючи на невелику кількість робіт, присвячених дослідженню термічного розкладання ПХК, єдиних загальноприйнятих уявлень про механізм такого процесу не сформульовано, оскільки процес термічного розкладання перхлорату калію і складів на його основі є складним процесом, який є рядом послідовних і паралельних реакцій.

Тому в даній роботі необхідно було із застосуванням взаємодоповнюючих фізико-хімічних методів досліджень, встановити кінетичні закономірності термічного розкладання KClO_4 у відкритих системах, визначити умови реалізації автокаталітичного процесу термодеструкції, а також виявити особливості впливу добавок оксидів металів на швидкість термічного

розкладання, що у свою чергу значно впливає на експлуатаційні характеристики гетерогенних систем, що розробляються.

Такий підхід дозволяє отримувати ПВР оптимального складу з точки зору утворення шкідливих газів, з поліпшеними вибуховими, механічними і фізико-хімічними характеристиками. Розробка рецептури і технології виготовлення низькошвидкісних гетерогенних систем на основі перхлорату калію шляхом встановлення закономірностей їх термічного розкладання, а також зарядів на їх основі, є метою даної роботи.

Для досягнення поставленої мети необхідно:

- обґрунтувати вибір компонентів для рецептури низькошвидкісних гетерогенних систем на основі проведення термодинамічних розрахунків гіпотетичних рецептур;
- проаналізувати кількісний і якісний склад газоподібних продуктів вибуху ПВР при використанні різних видів пального;
- встановити кінетичні закономірності термічного розкладання $KClO_4$ у відкритих системах, виявити особливості впливу каталізаторів, в якості яких застосовуються оксиди металів, на термічну стійкість і характеристики процесу термічного розкладання (енергію активації, константу швидкості) в гетерогенних системах на основі перхлорату калію;
- розробити технологію виготовлення вибухових сумішей, а також зарядів на їх основі у вигляді полімерних трубок з фіксаторами, що забезпечують їх просторове розміщення в шпурі;
- визначити фізико-хімічні, енергетичні і вибухові характеристики подовжених низькошвидкісних зарядів на основі перхлорату калію і конверсійних матеріалів.

Для вирішення цих завдань були проведені термодинамічні розрахунки по обґрунтуванню рецептури промислової вибухової речовини, що забезпечує необхідні вибухові характеристики і мінімальне утворення шкідливих газів. Розроблено технологію виготовлення вибухових сумішей, а також зарядів на їх основі у вигляді полімерних трубок з фіксаторами, що забезпечують їх

просторове розміщення в шпурі. Розроблені методики проведення досліджень і визначення характеристик отримуваних зарядів на основі ПХК.

2.1. Визначення термодинамічних характеристик гетерогенних систем, що розробляються

При розробці рецептури низькошвидкісних гетерогенних систем розраховували кисневий баланс системи, для отримання мінімальної кількості шкідливих продуктів газоутворення при вибуховому перетворенні ВР. Склад продуктів вибуху, а значить і $Q_{\text{виб}}$ значною мірою залежать від забезпеченості складу киснем, який характеризується кисневим балансом ВР [95].

Кисневий баланс у відносних величинах виражає надлишок або брак кисню для повного окислення усіх горючих елементів, що входять до складу матеріалу, до їх вищих оксидів.

$$KB = (v_o - \sum v_i) \cdot 16 \cdot 100 / M, \quad (2.1)$$

де КБ - кисневий баланс ВР, % мас.;

v_o – число атомів кисню в 1 молі сполуки, моль;

$\sum v_i$ – сумарна кількість моль атомарного кисню, необхідного для повного окислення усіх горючих елементів по елементарних реакціях до вищих оксидів, моль;

M – молярна маса сполуки, г/моль.

Збалансованості хімічного складу ВР по кисню відповідає $KB=0$.

Кисневий баланс суміші - величина адитивна, тому:

$$KB_{\text{см}} = \sum (KB_i \cdot \omega_i), \quad (2.2)$$

де $KB_{\text{см}}$ – кисневий баланс сумішевої ВР, %;

KB_i – кисневий баланс i -го компонента сумішевої ВР, що розраховується за формулою (2.1), %;

ω_i – масова доля i -го компонента у складі сумішевої ВР.

Термодинамічні розрахунки ПВР, що розробляється, визначали по методу Авакяна, який дозволяє досліджувати енергетичні і вибухові характеристики ВР [96].

Кількість газів вибухового перетворення ВР визначали за методом Авакяна, який реалізований в багатоцільовій прикладній програмі "Астра" - "Моделювання хімічних і фазових рівноваг при різних температурах", яка надає найбільш коректні результати для широкого спектру матеріалів та температур, для отримання мінімальної кількості шкідливих продуктів газоутворення при вибуховому перетворенні ВР.

2.2. Термічний аналіз перхлорату калію і сумішей на його основі

Для визначення властивостей енергонасиченої системи, що розробляється, проводили аналіз термічного розкладання компонентів досліджуваної промислової вибухової речовини. Диференціально-термічний аналіз (ДТА) здійснювали за допомогою дериватографа Q - 1500 D, а також установки "Thermoscan-2" (НВО " Аналитприбор", Санкт-Петербург) (рис. 2.1), універсальних приладів для визначення термічних параметрів фазових переходів речовин. Установка "Thermoscan-2" призначена для визначення температури і оцінки теплоти фазових переходів і інших процесів, пов'язаних з виділенням або поглинанням тепла, а також для визначення температури і величини втрати ваги зразка в процесі нагрівання.

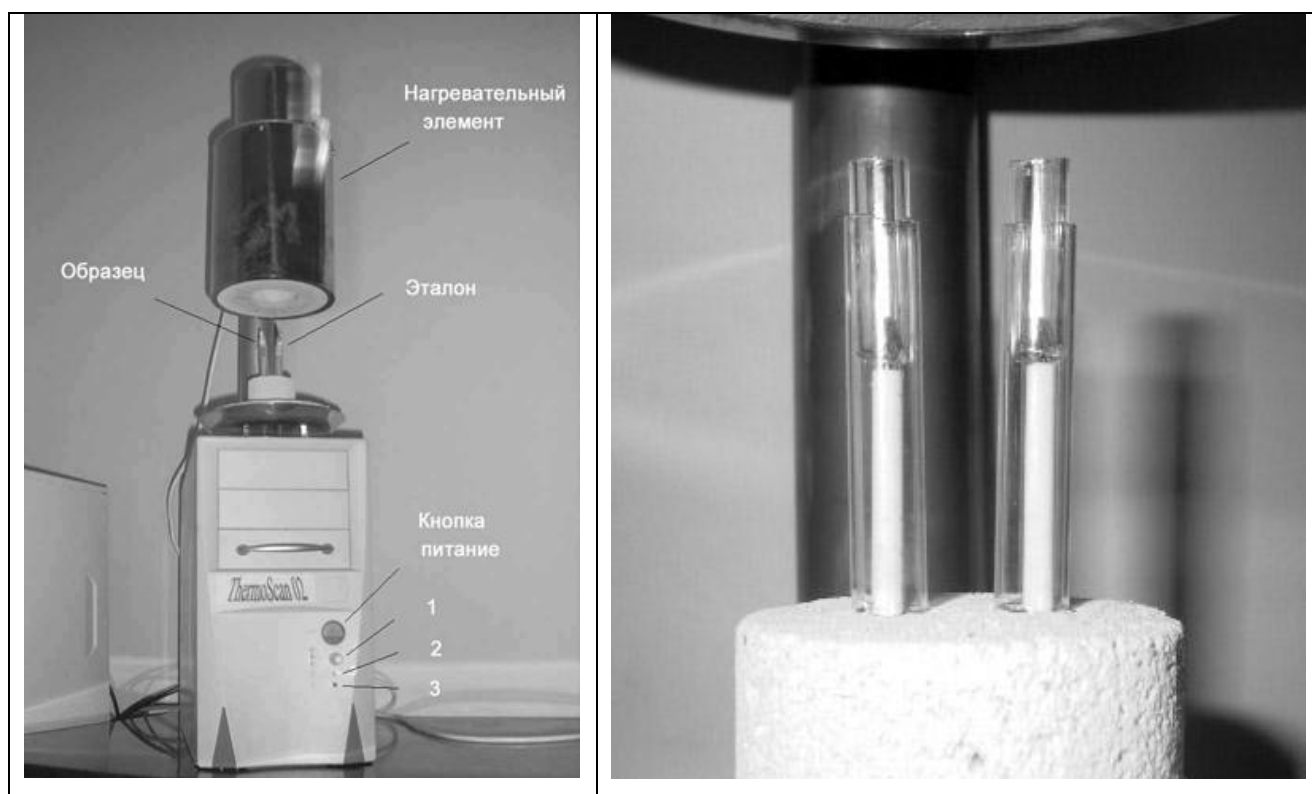


Рис.2.1. Установка для термического анализа речовин.

Технічні характеристики "Thermoscan-2":

- температурний діапазон вимірів 25 – 1000 °C (298,15 – 1273,15 K);
- режим нагріву дискретний зі швидкостями нагріву : 0.5; 1.0; 2.5; 5.0; 7.5; 10; 20 град/мін;
- еталон порівняння - α - Al_2O_3 ;
- погрішність визначення температури $\pm 0,5$ град;
- точність визначення величини теплових ефектів $\sim 0,1$ Дж/г;
- сполучення з комп'ютером АЦП-ЦАП card;
- управління температурним режимом, збір даних і їх обробка за допомогою спеціальної програми Thermoscan ®

Дослідження механізмів термічного розкладання проводили для перхлорату калію, а також гетерогенних сумішей на основі ПХК, пального і різних оксидів металів. Виміри здійснювали у відкритих кварцових кюветах об'ємом $0,5 \text{ см}^3$ в температурному інтервалі від 20 °C до 700 °C (від 293,15 до 973,15 K), маса наважки випробовуваної проби складала 100-200 мг. Зразок

досліджуваної речовини (ПХК, гетерогенні суміші) поміщали в кварцову кювету, яку встановлювали на термопару установки для термічного аналізу. За допомогою комп'ютерної програми проводили налаштування температурних режимів процесу, а також швидкості нагрівання. Зміну тепловмісту речовини при зміні температури реєстрували на основі зміни різниці температур в досліджуваному зразку і еталоні, в якому при цьому інтервалі температур не відбувається перетворень. Теплові ефекти, поліморфні і фазові перетворення зразка, а також зміна його маси відображалися на дисплеї комп'ютера у вигляді термограм.

Для дослідження механізму термічного розкладання використали перхлорат калію марки "ч" по ТУ 6-09-3807-76, оксиди металів марки "ч".

2.3. Методика дослідження кінетики процесу термічного розкладання

Для простої одностадійної реакції розкладання речовини Q, яку можна представити рівнянням $Q=B+C$ (де B – конденсована речовина, C – газ) справедлива наступна залежність швидкості перетворення $P_t=dW/dt$ від концентрації W [97]:

$$P_T = dW/dT = K \cdot W^n, \quad (2.3)$$

де K – константа швидкості перетворення.

Передбачається, що константа швидкості перетворення K підкоряється рівнянню Ареніуса, яке може бути представлене в наступному виді [97]:

$$K=Z \cdot e^{\frac{E_a}{RT}}, \quad (2.4)$$

де Z – перед експоненціальний множник;

E_a – енергія активації;

R – універсальна газова постійна;

T – абсолютна температура.

Оскільки процес термічного розкладання перхлорату калію і складів на його основі є складним процесом, який є рядом послідовних і паралельних реакцій, то для визначення кінетичних параметрів з достатньою точністю рівняння Ареніуса не може бути застосовано [98].

Серед запропонованих методів визначення кінетичних параметрів термодеструкції сполук, що ґрунтуються на математичній обробці кривих TG, найбільше застосування знайшов метод Фримена і Керола. Перевагою цього методу є те, що для безперервного вивчення кінетики в широкому інтервалі температур необхідно порівняно мало даних.

Для кінетичних досліджень розкладання, а також визначення енергії активації і констант швидкості при неізотермічному нагріві використовували раніше отримані термограми розкладання сумішей на основі перхлорату калію.

Згідно з цим методом для поточної швидкості розкладання РТ конденсованої речовини Q , при температурі T в певний момент часу справедливим є вираз [99]:

$$P_T = dW/dT = Z \cdot e^{-E_a/RT} \cdot W^n / q, \quad (2.5)$$

де P_T – температурна швидкість розкладання, мг/К;

q – швидкість нагрівання, К /хв;

Енергію активації процесу розкладання ПХК і сумішей на його основі розраховували для ділянки зміни маси речовини (TG) до моменту встановлення постійної маси зразка, тобто закінчення процесу розкладання. Для цього на цій частині кривої визначали чотири точки і знаходили в кожній з них температуру, що відповідала їй, зворотну величину цього значення температури, а також температурну швидкість розкладання [100].

Для розрахунків застосовувалися наступні формули [97]:

$$P_{T_i} = \operatorname{tg} \alpha_i, \quad (2.6)$$

де P_{T_i} – температурна швидкість розкладання, мг/К;

α_i – кут нахилу дотичної до ділянки термограми в точці зі значенням температури T_i .

$$P_{\tau_i} = P_{T_i} \cdot q, \quad (2.7)$$

де P_{τ_i} – швидкість перетворення, мг/хв;

q – швидкість нагрівання при знятті термограми, К/хв.

Потім по графічній залежності $\lg P = f(1/T)$, а саме по куту нахилу кривої β знаходимо величину константи швидкості K , після цього розрахунковим шляхом знаходимо енергію активації виходячи з формули [97]:

$$K = E_a / (2,303 \cdot R) \quad (2.8)$$

2.4. Вивчення складу за допомогою інфрачервоної спектроскопії на основі перетворення Фур'є

Для визначення властивостей енергонасиченої системи, що розробляється, проводили якісний і кількісний аналіз компонентів досліджуваної промислової вибухової речовини, застосовуючи інфрачервону спектроскопію на основі перетворення Фур'є.

Фур'є-іч-спектроскопія (ФУР'Є-ІЧС) - це широко відома і перевірена технологія аналізу для ідентифікації невідомих хімічних речовин [101, 102].

Метод ґрунтується на мікроскопічній взаємодії інфрачервоного світла з хімічною речовиною за допомогою процесу поглинання і в результаті дає набір діапазонів, що називається спектром (цей спектр унікальний для хімічної речовини і служить "молекулярним відбитком"). Окрім того, що ФУР'Є-ІЧС - це широко застосовний метод, в ній використовується аналіз властивих властивостей хімічної речовини, завдяки цьому ФУР'Є-ІЧС дуже підходить для зіставлення із спектральною бібліотекою. За допомогою великої бази даних підхід зіставлення із спектральною бібліотекою дає можливість швидко ідентифікувати тисячі хімічних речовин на підставі їх унікального "молекулярного відбитку".

Крім того, що поглинання характерне для окремих груп атомів, його інтенсивність прямо пропорційна їх концентрації. Таким чином, вимір інтенсивності поглинання дає після простих обчислень кількість цього компонента в зразку.

За своїми можливостями метод майже універсальний. ІЧ Фур'є-спектроскопія використовується для визначення вмісту різних органічних і неорганічних речовин і їх з'єднань в твердих, рідких і газоподібних зразках (продуктах харчування, ґрунтах, металах і їх сплавах, полімерах і так далі) [103-105].

У приладі Cary 630 FTIR, який безпосередньо застосовувався для аналізу, використовується технологія, відома як інфрачервона спектроскопія на основі перетворення Фур'є (ІСПФ) - сучасний метод ідентифікації молекулярних з'єднань і їх кількісного аналізу. В ІСПФ використовується ІЧ-джерело світла, що випускає промені, що проходять через пробу і падають на детектор, що вимірює поглинання світла пробою. Величина поглинання дозволяє точно ідентифікувати молекулярну структуру проби і визначити точну кількість речовини в суміші.

Ядром спектроскопічної системи Agilent є патентований надійний інтерферометр Михельсона, випробуваний в робочих умовах для лабораторного і мобільного застосування. Прилад Cary 630 FTIR

використовувався з пристосуванням ослабленого загального відображення (ATR) (рис.2.2).



Рис. 2.2. Прилад Cary 630 FTIR з алмазним пристосуванням ATR

Пристосування ATR використовує переваги фізичних властивостей світла, що проявляються при проходженні двох матеріалів з різними показниками відображення. У момент контакту з пробою, що має різні коефіцієнти відображення, ІЧ-світло створює затухаючу хвилю, що забезпечує дуже малу і специфічну глибину проникнення в пробу, перед зворотним відображенням в детектор системи Cary 630 FTIR. Ця мала довжина шляху не вимагає підготовки проби для отримання добрих результатів дослідження ряду проб. Ключем для отримання добрих результатів з пристосуванням ATR являється хороший контакт між пробою і кристалом ATR.

У пристосуванні ATR використовується кристал алмазу типу Іа в якості інтерфейсу між пробою та ІЧ-променем. Алмаз забезпечує виняткову твердість, також, як і хімічну стійкість. Алмаз може використовуватися з пробами з діапазоном рН від 1 до 14, що припускає можливість безпечного аналізу твердих і абразивних проб і навіть сильних кислот. Алмаз є найтвердішою

речовиною на Землі, і в цьому пристосуванні він забезпечує максимальний ІЧ-сигнал.

В алмазному пристосуванні використовується поодинокі відображення. Порошки і тверді проби також краще вимірювати в пристосуванні поодинокі відображення АТР, оскільки притискне облаштування пристосування дозволяє прикласти високий тиск до порошку або твердої проби для забезпечення хорошого контакту з алмазною поверхнею. Пристосування поодинокі відображення АТР є також хорошим вибором, коли кількість доступної проби обмежена. Алмаз поодинокі відображення має діаметр 1 мм з активною площею 200 мкм і забезпечує глибину проникнення приблизно 2 мкм для ІЧ-променя на довжині хвилі 1700 см^{-1} .

2.5. Експериментальне дослідження процесу отримання низькошвидкісних зарядів

При проведенні експериментального дослідження заздалегідь проводили підготовку компонентів. Сировина, яка поступає на виробництво, містить різну кількість вологи. Волога грає велике значення в сумішевих ВР, оскільки вона впливає на те, що злежуваність ВР, їх працездатність і чутливість до займання. Отже, перхлорат калію, а також оксиди металів сушили при певних режимах. Наступним етапом було досягнення необхідної дисперсності шляхом просіювання компонентів на ситах з різними діаметрами отворів. Для оцінки впливу дисперсності перхлорату калію на вибухові характеристики розміри отворів складали 100, 200, 315 і 400 мкм [106].

Змішування компонентів (приготування суміші) проводили в лабораторному змішувачі СРК-3,5 (рис.2.3). Спочатку завантажували ПХК, при перемішуванні додавали каталізatori розкладання, потім додавали пальне і перемішували впродовж заданого час. Отримана суміш мала вигляд вологої порошкоподібної маси.



Рис. 2.3. Фотографія лабораторного змішувача СРК-3,5

Наступним етапом було виготовлення полімерних оболонок, яке проводили на лабораторній лінії екструзії виготовлення електроізоляційних матеріалів. Вона складається з одночервячного екструдера з обігрівом, і системи охолодження трубок. Оболонки виготовляли при заданих технологічних режимах в зоні пластикації і формувального пристрою. Оболонки формували певним діаметром і завтовшки стінки і обрізували на необхідну довжину. Отриману піротехнічну суміш засипали в оболонки. Заряд з вибуховою сумішшю закривали сполучною муфтою.

2.6. Методики визначення вибухових характеристик ПВР

Визначення критичного діаметру детонації. Критичний діаметр детонації складу визначали в зарядах конічної форми, у яких діаметр основи був свідомо більше шуканого критичного діаметру.

Заряд конічної форми виготовляли з паперу для патрунування ВР. Діаметр основи конуса складав 40 мм, довжину – 410 мм, кут конусності 50° . Уздовж конуса були нанесені поділки, що означають локальний діаметр конуса. Заповнення конуса складом проводили невеликими порціями, ущільнюючи

його струшуванням, щоб усунути порожнечі. Маса складу в кінчному заряді склала 180 - 200 г.

Ініціацію конусного заряду здійснювали електродетонатором миттєвої дії ЕД-8. Діаметр, при якому сталося загасання детонації заряду, встановили на залишку конуса після вибуху. Проводили по три паралельні випробування.

Конусні заряди детонували не повністю. По виявлених залишках конусів заздалегідь визначали величину критичного діаметру детонації. Значення критичного діаметру детонації уточнювали в циліндрових оболонках з діаметром близьким до визначеного методом конусу з кроком 0,5см.

Помилка у вимірах не перевищує 3-5 %.

Визначення повноти детонації. Визначення повноти детонації гетерогенних сумішей на основі ПХК проводили за ДСТ 14839.19 метод А на зарядах в поліетиленовій оболонці діаметром 30 мм, завдовжки 300 мм, масою 220 г. Ініціацію зарядів здійснювали електродетонатором ЕД- 8. Заряди по черзі закладали на підривному майданчику і проводили підривання. Про повноту детонація судили по наявності воронки і відсутності залишків ВР після вибуху. Проводили по три паралельні випробування.

Визначення швидкості детонації. Швидкість детонації низькошвидкісної гетерогенної системи на основі ПХК визначали методом Дотриша [90]. Відповідно до цього методу готували заряд у вигляді патрона завдовжки 410 мм, рис. 2.4. З боку заряду випробовуваної ПВВР вводили кінці відрізків детонуючого шнура (ДШ) на відстані між точками А і Б, що називається базою (b). Базу і довжину детонуючого шнура ретельно вимірювали. Потім ДШ укладали на металеву пластину завтовшки не менше 2-4 мм.

На середині пластини відмічали ділянку (точка О) між рівними частинами детонуючого шнура: $AO = BO$.

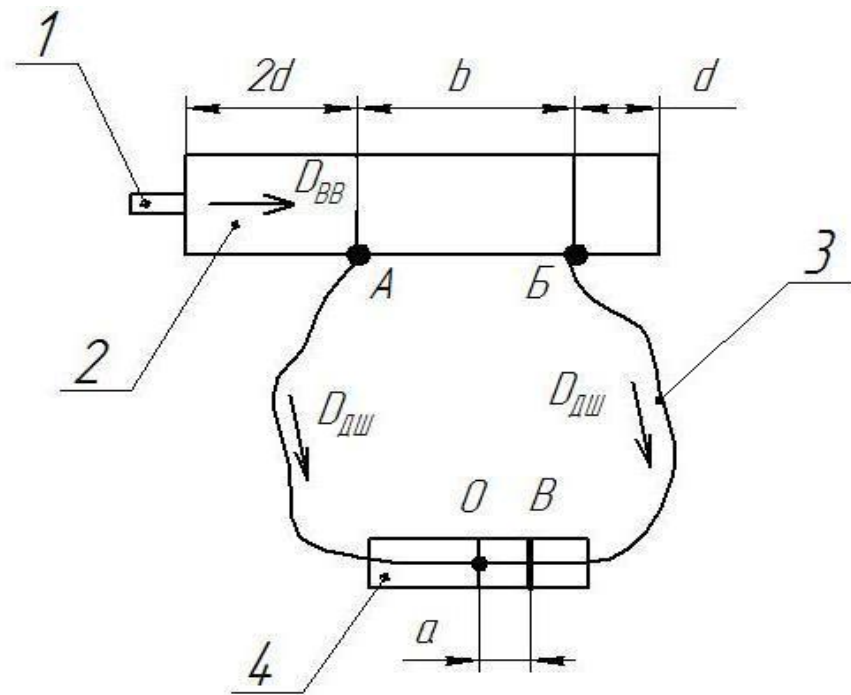


Рис. 2.4. Схема визначення швидкості детонації по Дотришу:

1 - електродетонатор (чи капсуль-детонатор); 2 - заряд ВР; 3 - ДШ; 4 - металева пластина; $D_{ДШ}$ - швидкість детонації ДШ; d - діаметр заряду; $D_{ВВ}$ - швидкість фронту детонаційної хвилі в заряді ВР (стрілками вказаний напрям руху фронту детонаційної хвилі в заряді ВР і в детонуючому шнурі).

Під час вибуху заряду ВР детонаційна хвиля, дійшовши до точки А, збуджує детонаційну хвилю у відрітку АО детонуючого шнура, яка піде по ДШ у бік точки О. Продовжуючи рух по заряду ВР, детонаційна хвиля дійде до точки Б і збудить детонацію у відрітку БО детонуючого шнура. Таким чином, детонаційні хвилі у відрізках АО і БО рухатимуться одна назустріч одній і в певний момент зустрінуться, наприклад, в точці В. Високий тиск газів створить характерне поглиблення на поверхні металевої пластини.

Швидкість детонації ПВВ визначали по формулі:

$$D_{ВВ} = \frac{D_{ДШ} \times b}{2 \times a}, \text{ м/с} \quad (2.8)$$

Погрішність виміру швидкості детонації ± 10 м/с.

Висновки по розділу 2

1. На підставі літературного огляду, представленого в розділі 1, обґрунтований вибір напрямку і сформульовані завдання дослідження по розробці рецептури і технології виготовлення низькошвидкісних гетерогенних систем на основі перхлорату калію, а також зарядів на їх основі.

2. Обрані методи по встановленню кінетичних закономірностей термічного розкладання KClO_4 у відкритих системах, що дозволило виявити особливості впливу каталізаторів, в якості яких застосовуються оксиди металів, на термічну стійкість і характеристики процесу термічного розкладання (енергію активації, константу швидкості) в гетерогенних системах на основі перхлорату калію.

3. Обрані методи і визначені методики визначення якісних і кількісних характеристик складу, що розробляється, на основі ПХК, а також вибухових випробувань отриманих експериментальних зразків низькошвидкісних зарядів піротехнічного типу місцевого виготовлення.

РОЗДІЛ 3

ТЕРМІЧНИЙ І ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ НЕВИБУХОВИХ КОМПОНЕНТІВ НА ОСНОВІ ПЕРХЛОРАТА КАЛІЮ

Досі не вирішена повністю проблема каталізу при використанні піротехнічних складів. Каталіз – багатостадійний фізико-хімічний процес виборчої зміни механізму і швидкості термодинамічно можливих хімічних реакцій речовиною - каталізатором, що утворює з учасниками реакцій проміжні хімічні сполуки. Каталіз є виключно ефективним методом здійснення в промисловості хімічних перетворень. Нині до 90 % усієї хімічної продукції світу виготовляється каталітичним шляхом.

Одним з найбільш прийнятних для піротехнічних складів є гетерогенний каталіз, який складається з цілого ряду елементарних процесів, серед яких визначальне значення має взаємодію реагентів з каталізатором і між собою.

Для визначення властивостей, а також їх покращення шляхом введення до складу різних добавок було досліджено процес термічного розкладання сумішей на основі ПХК. При цьому застосовувався термогравіметричний метод дослідження, що полягає в нагріванні зразка з певною швидкістю і запису тимчасової залежності різниці температур між досліджуваним зразком і зразком порівняння (еталоном), що не зазнає ніяких змін в даному температурному інтервалі.

3.1 Особливості термічного розкладання перхлорату калію у відкритих системах.

Перхлорат калію має кисневий баланс плюс 46 %, високою щільністю 2,5 кг/м³, низьку гігроскопічність і злежуваність. На відміну від майже усіх перхлоратів розчинність ПХК у воді складає 2,03 г на 100 г води при 25 °C (298,15 K).

Проте ПХК розкладається з укрій малим виділенням тепла, і тому вибухове розкладання в складах з KClO₄ виникає і поширюється насилу. При

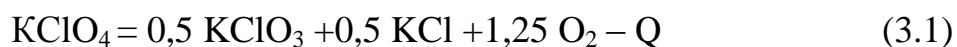
спалюванні ПХК у великих об'ємах (до 100 кг) переходу горіння в детонацію не спостерігається.

Актуальним завданням є дослідження дії різних добавок, що мають каталітичну дію, на розкладання перхлорату калію, тобто пониження його температури розкладання, а також їх вплив на вибухові характеристики складу на основі ПХК.

Процес термічного розкладання вибухових сумішей на основі перхлорату калію є гетерогенною реакцією, причому перетворення твердої речовини здійснюється в декілька стадій, які пов'язані з утворенням і зростанням зародків на поверхні твердої речовини. В результаті створюється реакційна поверхня розділу, яка поступово поглиблюється в зразок [107].

Для однієї і тієї ж реакційної системи швидкість процесу залежить від структури і текстури твердої речовини, наявності дефектів в кристалічній решітці і вмісту різних домішок. Підвищення температури призводить до енергійнішої реакції в гетерогенній системі, отже, елементарні стадії усього процесу вимагають енергії активації.

Термічне розкладання перхлорату калію починається нижче температури його плавлення 525 °С (798,15 К) і відбувається через утворення хлорату калію як проміжного продукту реакції. Сумарне розкладання ПХК описується рівнянням:



Вважається, що одночасно можуть протікати наступні реакції:



Для поліпшення розкладання ПХК потрібні каталізатори.

В даному випадку каталіз стає основним засобом здійснення хімічних перетворень, управління їх швидкістю і спрямованістю. Знаходження найбільш

ефективних каталізаторів для вдосконалення цього процесу є одним з провідних чинників технічного прогресу в області використання піротехнічних складів для виконання промислових вибухових робіт.

Відомо, що введення деяких речовин в перхлорат калію знижує температуру його розкладання, змінює характер розкладання, прискорюючи одні і уповільнюючи інші реакції. Каталізаторами розкладання перхлорату калію є оксиди практично усіх металів. Температура розкладання може бути різко понижена добавками окислів кобальту і інших металів. Розкладання перхлорату калію прискорюється також добавкою $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ [108].

Проте практично не вивчений вплив каталізаторів на вибухові характеристики складів на основі ПХК. Чистий перхлорат калію без горючих компонентів при ініціації за допомогою електродетонатора миттєвої дії ЕД- 8 не виходить на стаціонарний режим детонації. При введенні горючого дизельного палива або мінеральних олій, а також двоокису титану критичний діаметр детонації суміші досягає 24-27 мм. Отже, необхідним є детальне вивчення процесу термічного розкладання перхлорату калію.

В першу чергу виникла необхідність досліджувати термічне розкладання перхлорату калію в чистому вигляді. При дослідженні термічного розкладання ПХК використали метод диференціально-термічного аналізу (ДТА), який ґрунтується на реєстрації різниці температур досліджуваної речовини і інертного зразка порівняння при їх одночасному нагріві, а також термогравіметрія (ТГ) - метод термічного аналізу, при якому реєструється зміна маси зразка залежно від температури [109]. Параметри термічного розкладання ПХК і сумішей на його основі визначалися за допомогою дериватографа, приладу для реєстрації кривих термічного розкладання. Принцип роботи цього приладу полягає в тому, що зміна теплоємності речовини при зміні температури реєструється на основі виміру різниці температур в досліджуваному зразку і в еталоні, в якому в досліджуваному інтервалі температур не відбувається перетворень. Вимір різниці температур

здійснюється за допомогою двох термопар, підключених до реєструючого приладу за диференціальною схемою.

Поєднаний ТГА/ДТА аналіз проводився в атмосфері повітря при швидкості нагріву 10 град/хв. з наважкою зразка 200 мг. Як еталон використовувався зразок оксиду алюмінію (III) Al_2O_3 , який не зазнає змін в діапазоні температур від 15 °C до 1000 °C (від 288,15 до 1273,15 K).

Роботи проводилися при температурі в діапазоні від 20 °C до 700 °C (від 293,15 до 973,15 K). Результати в графічному виді приведені на рисунку 3.1.

На рисунку 3.1 показана термограма, отримана при нагріванні і розкладанні ПХК. На цій термограмі можна спостерігати ендо - і екзотермічні піки. Це пояснюється тим, що при зміні температури в зразку можуть протікати процеси зі зміною ентальпії. Такі перетворення супроводжуються поглинанням або виділенням тепла, завдяки чому розрізняються температури зразка та еталону.

Відомо, що при температурі близько 300 °C (573,15 K) відбувається перехід перхлорату калію з β -модифікації в α -модифікацію. Цим пояснюється ендотермічний пік при температурі 295–303,5 °C (568,15–576,65 K). При температурах 578,1–603,2 °C (851,25–876,35 K) спостерігається другий ендотермічний ефект, що відповідає плавленню ПХК. Потім відбувається перехід до екзотермічного процесу і при температурі 646,2 °C (919,35 K) перхлорат калію розкладається.

Дані, отримані при проведенні дослідження ПХК без додаткових добавок, істотно не відрізняються від значень, вказаних в літературних джерелах.

Вказані вище дані свідчать про те, що потрібне дослідження процесу каталітичної дії різних добавок з метою зниження температури термічного розкладання.

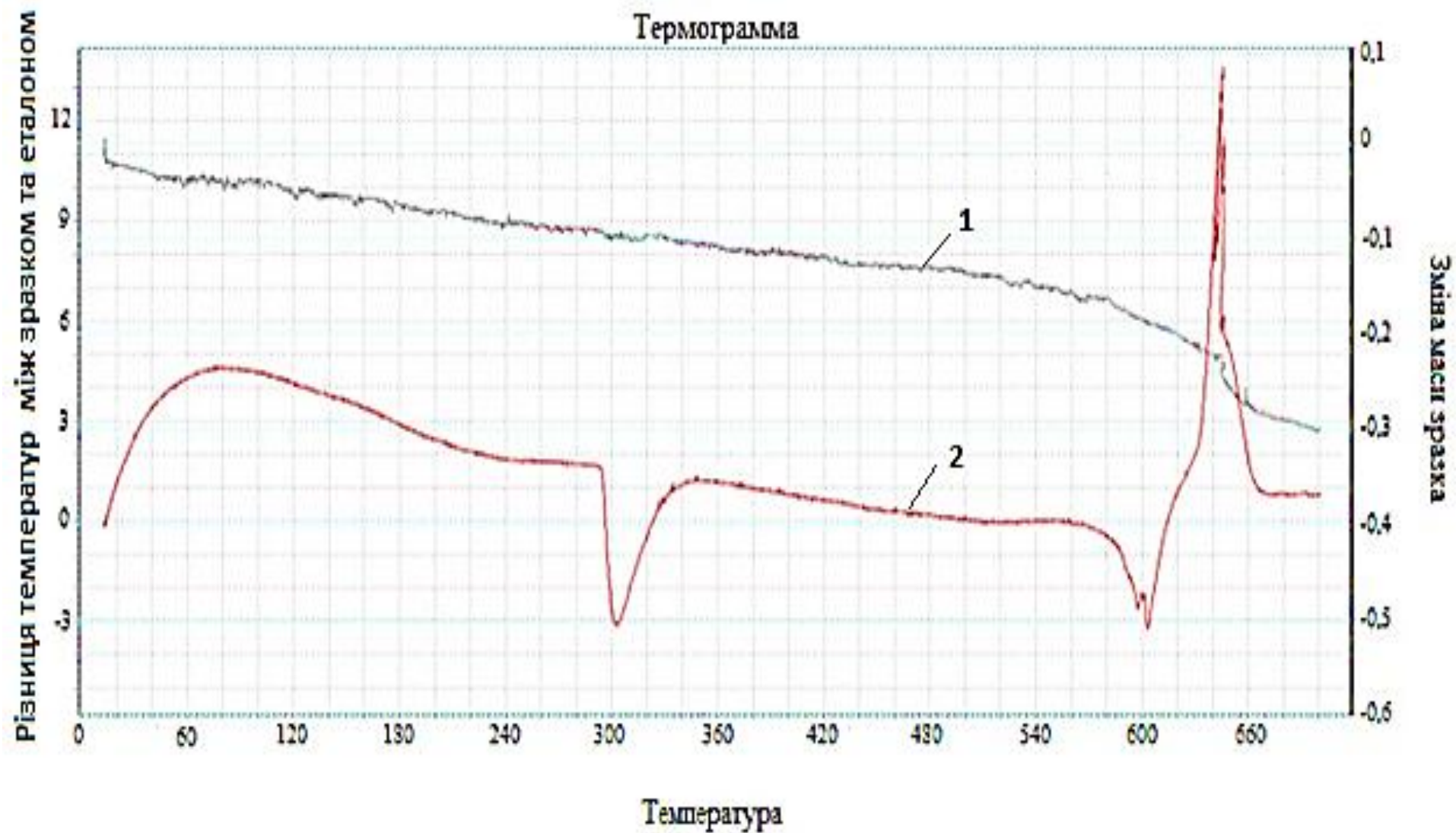


Рис. 3.1. Термограма розкладання перхлорату калію: 1 – крива ТГ (залежність зміни маси зразка від температури),
2 – крива ДТА.

3.2. Дослідження впливу домішок неорганічних з'єднань на процес термічного розкладання гетерогенних систем на основі ПХК.

Після дослідження термічного розкладання ПХК в чистому вигляді, проводили термічний аналіз цього окисника разом з оксидами металів, результати якого представлені в таблиці 3.1 (Додаток В).

Таблиця 3.1 – Дані термічного розкладання ПХК і сумішей на його основі (вміст оксидів металів - 3%)

№ з / п	Компоненти в зразку	Поліморфний перехід			Плавлення			Розкладання		
		Темпер. інтервал, °С	Зміна маси зразка, г	ΔН, кДж/моль	Темпер. інтервал, °С	Зміна маси зразка, г	ΔН, кДж/моль	Темпер. інтервал, °С	Зміна маси зразка, г	ΔН, кДж/моль
1	KClO ₄	295 – 303,5	0,02	6,5	578,1 – 603,2	0,035	4,89	603,2 – 646,2	0,045	2,2
2	KClO ₄ , MnO ₂	293,5 – 300,1	0,02	4,97	512,5 – 516,3	0,035	3,78	516,3 – 552,1	0,065	1,95
3	KClO ₄ , CuO	294 – 303,7	0,025	5,38	514 – 521,2	0,04	3,62	521,2 – 552,4	0,055	1,86
4	KClO ₄ , MgO	296,1 – 303,1	0,02	5,04	526,1 – 538,2	0,035	2,87	538,2 – 566,8	0,06	1,56
5	KClO ₄ , NiO	294,5 – 302,8	0,02	4,81	520,3 – 531,7	0,03	2,17	531,7 – 578,8	0,05	1,17
6	KClO ₄ , Cr ₂ O ₃	295,4 – 300,5	0,025	5,79	536,4 – 543,5	0,03	3,21	543,5 – 587,6	0,055	1,34
7	KClO ₄ , Fe ₂ O ₃	293,9 – 303,2	0,02	4,59	546,6 – 559,1	0,04	1,99	559,1 – 601,3	0,055	1,68
8	KClO ₄ , TiO ₂	294,6 – 302,7	0,025	4,68	559,3 – 583,2	0,025	2,54	583,2 – 622,1	0,05	1,12

В якості гіпотетичних каталізаторів термічного розкладання ПХК застосовували для дослідження різні оксиди металів, такі як MnO₂, MgO, Cr₂O₃, CuO, Fe₂O₃, NiO, TiO₂ та ін., а також їх суміші.

З представлених в таблиці 3.1 даних розкладання видно, що фазовий перехід з β в α -модифікацію при введенні домішок у вигляді оксидів різних металів відбувається при температурі близько 300 °С (573,15 К), що не відрізняється від фазового переходу чистого ПХК. Плавлення, як і власне розкладання відбувається при нижчих температурах, ніж при дослідженні чистого ПХК.

В результаті дослідження впливу цих домішок оксидів на процес термічного розкладання, досліджувані каталізатори по впливу на зниження температури розкладання ПХК розмістилися таким чином у бік її зниження MnO_2 , CuO , MgO , NiO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 . Таким чином, кращими з розглянутих каталізаторів, прискорюючих розкладання перхлорату калію, являється MnO_2 і CuO .

Не менш важливим є визначення відсоткового вмісту каталізатора, необхідного для протікання реакції термічного розкладання, що сприятиме кращим експлуатаційним характеристикам.

Раціональний вміст каталізатора вибухової суміші, який представляє хімічну речовину, прискорюючи реакцію, але що не входить до складу продуктів реакції і забезпечує зниження температури розкладання перхлорату калію, визначали, вивчаючи термічне розкладання сумішей на основі ПХК за допомогою методів диференціально-термічного аналізу (ДТА) і термогравіметрії (ТГ) на приладі "Thermoscan-2". Для детального вивчення впливу каталізаторів на зниження температури розкладання і енергії активації KClO_4 обраний оксид марганцю (IV) – MnO_2 , як досить ефективний каталізатор розкладання ПХК. Підбір оптимального змісту каталізатора проводився емпірично.

Двоокис марганцю MnO_2 на вигляд є сіро-чорними кристалами ромбічної і тетрагона форми (кубічної форми). Двоокис марганцю є сильним окисником і має деякі каталітичні властивості, наприклад, активує розкладання бертолетової солі і інших окисників [76].

Для дослідження обрані п'ять зразків, які у своєму складі мали перхлорат калію в кількості від 97,0 до 100%, в якості каталітичних добавок - двоокис марганцю, вміст якого складав від 0 до 3%. Вибрано саме такі зразки тому, що подальше підвищення змісту каталізаторів не призводить до додаткового зниження температури розкладання ПХК. Компонентний склад зразків приведений в таблиці 3.2.

Умови проведення термічного розкладання для всіх зразків залишалися колишніми, а також єдиними. Результати дослідження всіх зразків вибухової суміші зі змінним процентним вмістом компонентів наведені в таблиці 3.3 (Додаток Г).

Таблиця 3.2 - Компонентний склад зразків ПХК при дослідженні термічного розкладання

№	Назва компонентів	Вміст компонентів у зразку, %				
		1	2	3	4	5
1	Перхлорат калію	100	99,5	99,0	98,0	97,0
2	Оксид марганцю (IV)	0	0,5	1,0	2,0	3,0

Таблиця 3.3 - Дані термічного розкладання ПХК з каталізатором розкладання MnO_2

Періоди процесу розкладання	Назва параметрів	Значення параметрів відповідно до зразків				
		1	2	3	4	5
Поліморфний перехід	Температура, °C (K)	303,5 (576,65)	303,9 (577,05)	304,9 (578,05)	303,8 (576,95)	300,1 (573,25)
	Теплота, Дж	0,938	2,375	2,039	1,648	0,725
Плавлення	Температура, °C (K)	603,2 (876,35)	533,8 (806,95)	529,9 (803,05)	523,7 (796,85)	516,3 (789,45)
	Теплота, Дж	1,236	1,056	1,356	0,908	0,691

Розкладання	Температура, °C (K)	646,2 (919,35)	549,9 (823,05)	561,4 (834,55)	551,3 (824,45)	541,2 (814,35)
	Теплота, Дж	7,01	10,05	12,2	9,34	4,97

З представлених в таблиці 3.3 даних розкладання сумішей на основі перхлорату калію видно, що фазовий перехід з β в α -модифікацію при введенні добавок у вигляді оксиду марганцю (VI) відбувається при температурі біля 300 °C, що не відрізняється від фазового переходу чистого ПХК. Плавлення, як і власне розкладання відбувається при нижчих температурах, ніж при дослідженні чистого ПХК. Залежно від різного вмісту каталізатора, міняються і значення температур плавлення і розкладання. При введенні каталізатора розкладання оксиду марганцю (VI) температура розкладання суміші знижується на 80-100 °C (K) практично не залежно від кількості каталізатора. Це дозволяє зробити висновок, що для прискорення протікання реакції термічного розкладання ПХК досить застосовувати не більше 0,5% каталізатора.

Результати дослідження процесу термічного розкладання в графічному виді для суміші ПХК з додаванням 0,5% оксиду марганцю (VI) приведені у вигляді термограми на рис. 3.2.

Використовуючи ДТА/TG методи отримані результати, згідно з якими встановили, що при введенні каталізаторів температура розкладання ПХК знижується на 80-100 °C (K) практично незалежно від кількості каталізатора в дослідженому інтервалі. Це дозволяє зробити висновок, що для прискорення протікання реакції термічного розкладання ПХК досить використати не більше 0,5% каталізатора. При цьому слід застосовувати досить високодисперсний каталізатор і звертати увагу на ретельне перемішування суміші. Результати досліджень в графічному виді представлені на рис. 3.3.

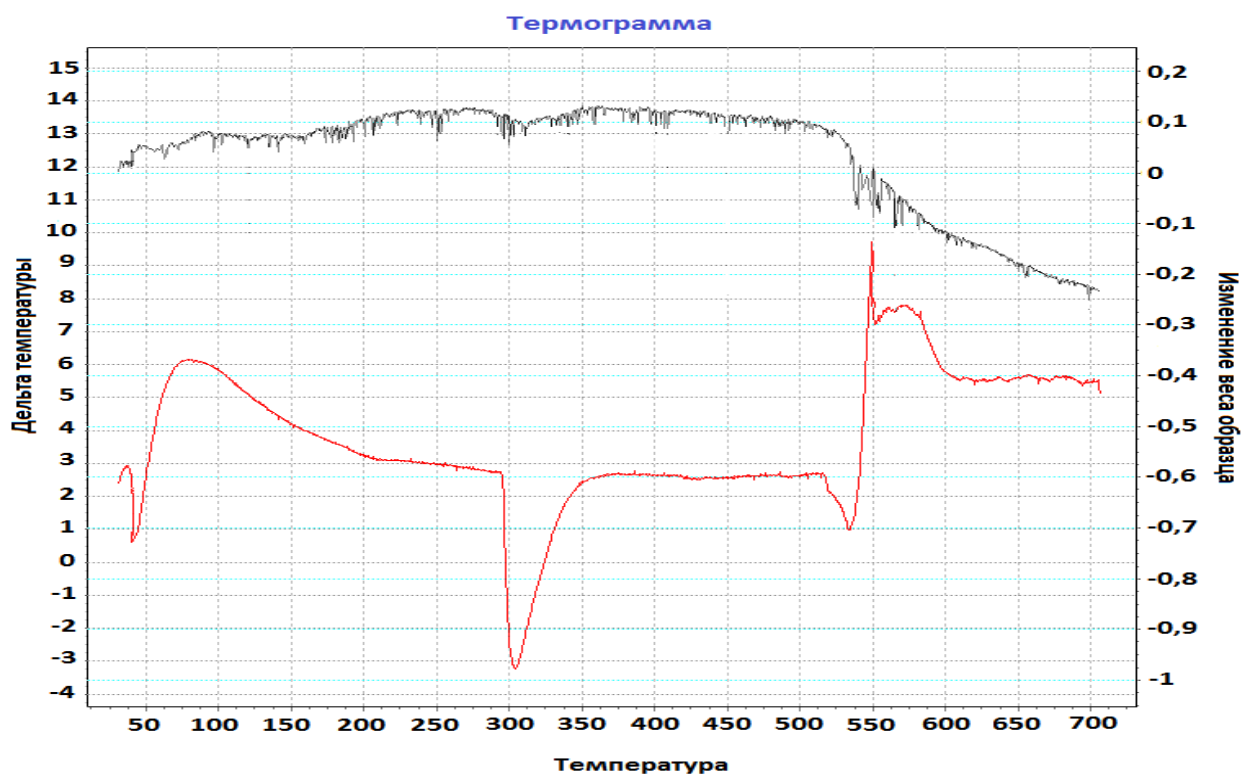


Рис. 3.2. Термограма розкладання суміші ПХК з каталізатором оксидом марганцю (VI)

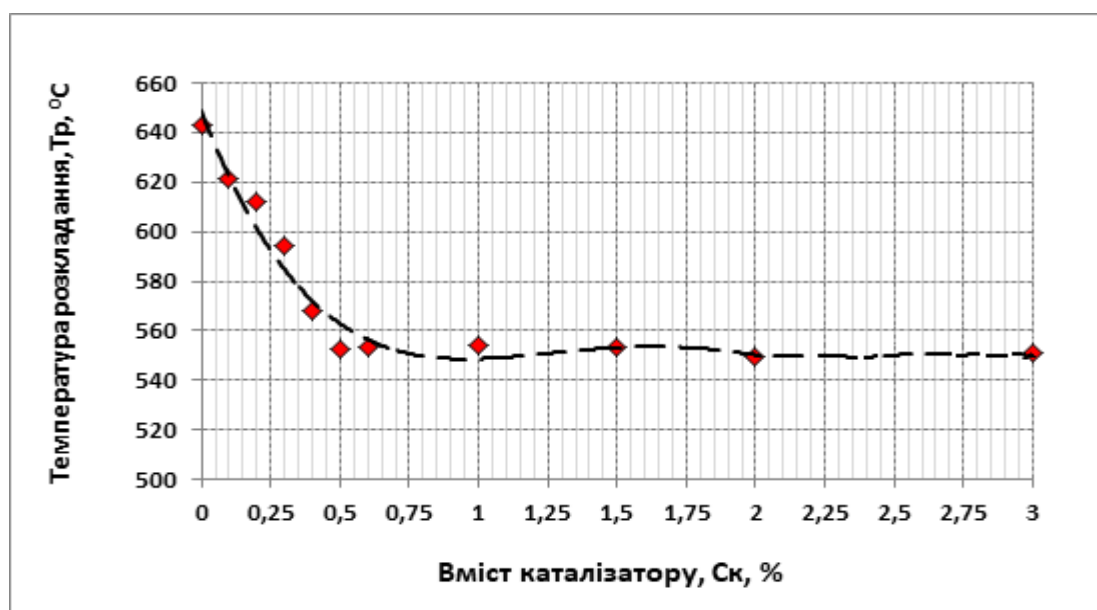


Рис.3.3. Залежність температури розкладання ПХК від вмісту каталізатору

Дана крива описується поліноміальною функцією четвертого порядку:

$$T_p = 17,06 \cdot C_K^4 - 119,4 \cdot C_K^3 + 288,3 \cdot C_K^2 - 284,3 \cdot C_K + 647,9 \quad (1)$$

Розходження результатів $R=0,964$.

3.3. Кінетика термічного розкладання перхлорату калію.

Для кінетичних досліджень розкладання і визначення енергії активації при неізотермічному нагріванні використовували раніше отримані термограми розкладання сумішей на основі перхлорату калію. Для простої одностадійної реакції розкладання речовини Q, яку можна представити рівнянням $Q=B+C$ (де B - конденсована речовина C - газ), справедлива наступна залежність швидкості перетворення $P_T=dW/dt$ від концентрації W :

$$P_T=dW/dT=K \cdot W^n \quad (3.2)$$

де K - константа швидкості перетворення.

Передбачається, що константа швидкості перетворення K підкоряється рівнянню Ареніуса, яке може бути представлене в наступному виді :

$$K=Z \cdot e^{-E_a/RT} \quad (3.3)$$

де Z - перед експоненціальний множник;

E_a – енергія активації;

R – універсальна газова постійна;

T – абсолютна температура.

Оскільки процес термічного розкладання перхлорату калію і складів на його основі є складним процесом, який є рядом послідовних і паралельних реакцій, то для визначення кінетичних параметрів з достатньою точністю рівняння Ареніуса не може бути застосоване.

Серед запропонованих методів визначення кінетичних параметрів термодеструкції з'єднань, ґрунтованих на математичній обробці кривих TG, найбільше застосування знайшов метод Фримена і Керола [109]. Перевагою цього методу є те, що для безперервного вивчення кінетики в широкому інтервалі температур необхідно порівняно мало даних. Основний недолік

методу полягає в тому, що знаходження швидкості розкладання виконуються шляхом проведення дотичних до ділянки кривої зміни ваги зразка в період процесу розкладання.

Згідно з цим методом для поточної швидкості розкладання P_T конденсованої речовини Q при температурі T в певний момент часу справедливе вираження:

$$P_T = dW/dT = Z \cdot e^{-E_a/RT} \cdot W^n / q \quad (3.4)$$

де P_T – температурна швидкість розкладання, мг/К;

q – швидкість нагрівання, К/хв;

Енергію активації процесу розкладання ПХК і сумішей на його основі розраховували для ділянки зміни маси речовини (TG) до моменту встановлення постійної маси зразка, тобто закінчення процесу розкладання. Для цього на цій частині кривої обирали чотири точки і визначали в кожній з них температуру, що відповідала їй, зворотну величину цього значення температури, а також температурну швидкість розкладання.

Дані по визначенню енергії активації перхлорату калію приведені в таблиці 3.4.

Для розрахунків використали наступні формули:

$$P_{T_i} = \operatorname{tg} \alpha_i, \quad (3.5)$$

де P_{T_i} – температурна швидкість розкладання, мг/К;
 α_i - кут нахилу дотичної до ділянки термограми в точці зі значенням температури T_i .

$$P_{\tau_i} = P_{T_i} \cdot q, \quad (3.6)$$

де P_{τ_i} – швидкість перетворення, мг/хв;

q - швидкість нагрівання при знятті термограми, К/хв; $q=10$ К/хв.

Таблиця 3.4 - Значення параметрів, використовуваних для визначення енергії активації процесу розкладання ПХК без каталізатора

№	T_i , К	$1/T_i$, K^{-1}	α_i , °	P_{T_i}	$P\tau_i$	$\lg P\tau_i$
1	811,15	0,00123	34	0,67	6,7	0,82
2	841,15	0,00119	74	3,49	34,9	1,54
3	847,15	0,00118	79	5,14	51,4	1,71
4	851,15	0,00117	87	19,08	190,8	2,28

Потім по графічній залежності $\lg P\tau_i = f(1/T)$, а саме по куту нахилу кривої β знаходимо величину константи швидкості K , після цього розрахунковим шляхом знаходимо енергію активації. Ця графічна залежність зображена на рис.3.4. Значення $\lg \beta$ отримане з рівняння лінійної залежності (якщо $y=ax+b$, тоді $\lg \beta = -a$).

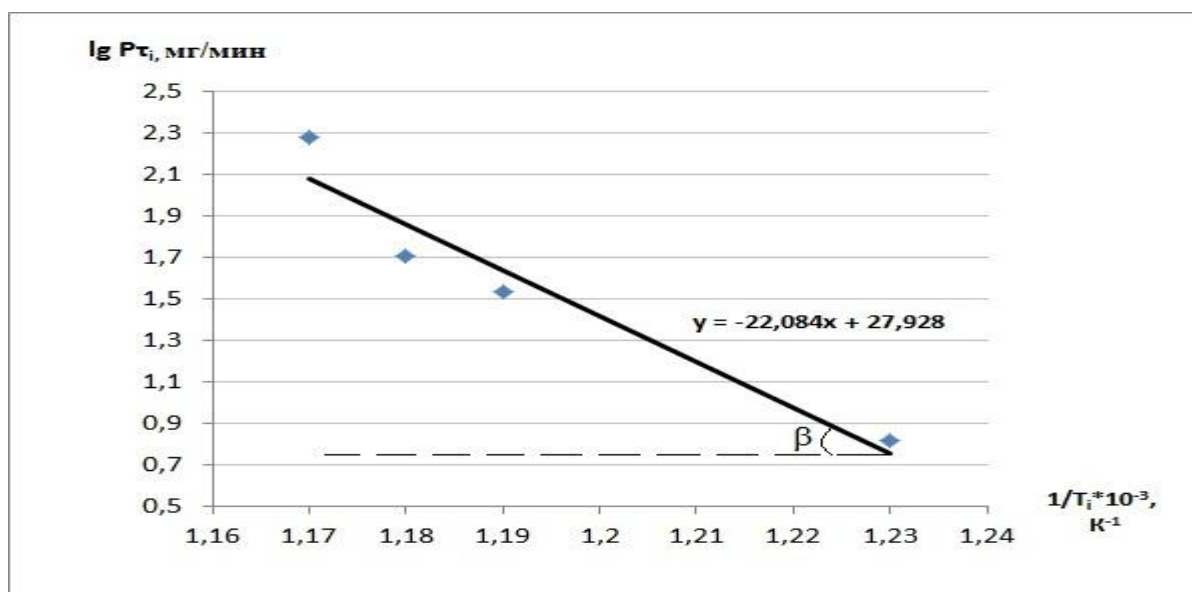


Рис. 3.4. Напівлогарифмічна залежність зміни швидкості розкладання ПХК від зворотної температури

По графічній залежності визначали значення $\beta=87,4^\circ$, отже:

$$K=\operatorname{tg}\beta=22,084 \text{ хв}^{-1}$$

$$K=E_a/(2,303 \cdot R)$$

$$E_a=422,6 \text{ кДж/моль}$$

На наступному етапі визначали константу швидкості і значення енергії активації процесу розкладання вибухової суміші у складі перхлорату калію - 99,5 % і оксиду марганцю (IV) – 0,5 %. Отримані значення, необхідні для подальших розрахунків параметрів в чотирьох точках наведені в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5 - Значення параметрів, використовуваних для визначення енергії активації процесу розкладання ПХК з каталізатором MnO_2

№ з/п	T_i, K	$1/T_i, \text{K}^{-1}$	$\alpha_i, ^\circ$	P_{Ti}	$P\tau_i$	$\lg P\tau_i$
1	788,15	0,00127	60	1,73	17,3	1,24
2	801,15	0,00125	75	3,73	37,3	1,57
3	812,15	0,00123	82	7,16	71,6	1,85
4	823,15	0,00121	83	8,14	81,4	1,9

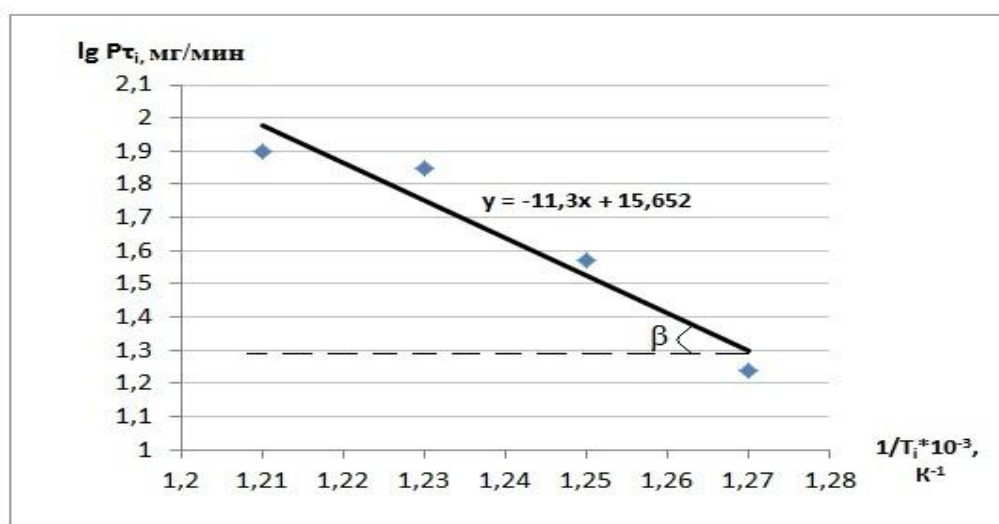


Рис. 3.5. Напівлогарифмічна залежність зміни швидкості розкладання суміші ПХК і оксиду марганцю (IV) від зворотної температури

Потім по графічній залежності $\lg R_{ti}=f(1/T)$, а саме по куту нахилу кривої β знаходимо величину константи швидкості K , після цього розрахунковим шляхом знаходимо енергію активації. Ця графічна залежність зображена на рис. 3.5. Значення $\lg \beta$ отримане з рівняння лінійної залежності (якщо $y=ax+b$, тоді $\lg \beta=-a$).

По графічній залежності визначали значення $\beta=84.9^\circ$, отже:

$$K=\lg \beta=11,3 \text{ хв}^{-1}$$

$$K=E_a/(2,303 \cdot R)$$

$$E_a=216,3 \text{ кДж/моль}$$

Отримані цим методом розрахункові результати представлені в графічному виді на рисунку 3.6.

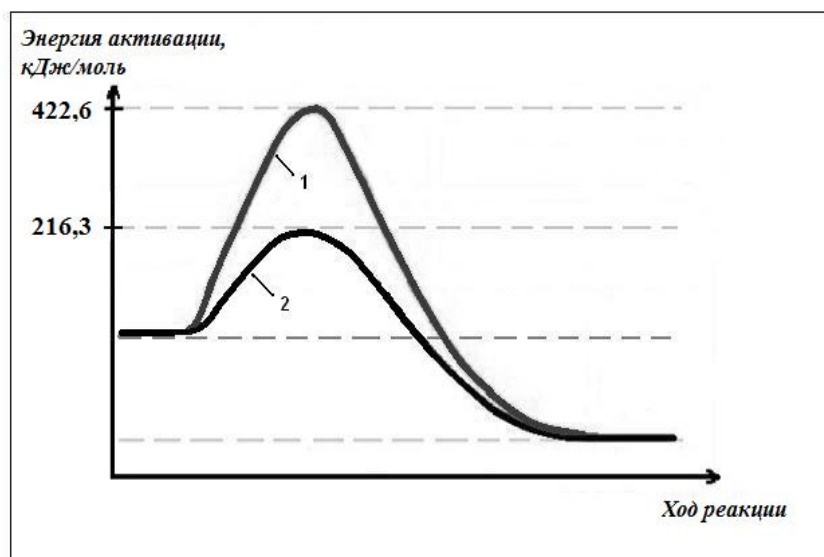


Рис. 3.6. Вплив каталізатора на протікання реакції : 1 – без каталізатора, 2 – за наявності каталізатора в дослідному зразку.

Таким чином, при дослідженні чистого ПХК значення енергії активації складає 422,6 кДж/моль, при додаванні 0,5 % оксиду марганцю (IV) значення енергії активації знижується до 216,3 кДж/моль, при цьому значення констант швидкості складає $22,084 \text{ хв}^{-1}$ і $11,3 \text{ хв}^{-1}$ відповідно. Цей факт є ще одним підтвердженням каталітичної дії добавки оксиду марганцю (IV) на термічне розкладання перхлорату калію і доцільності вводити цей каталізатор до складу вибухової суміші на основі ПХК.

Енергія активації є мінімальною кількістю енергії, яку треба повідомити системі, щоб сталася реакція термічного розкладання. Каталізатор термічного розкладання в якості оксиду марганцю (IV) знижує енергію активації перхлорату калію практично в 2 рази, що підвищує надійність спрацювання ПВР від штатних засобів ініціації.

3.4. Принципи термодинамічних розрахунків основних параметрів розкладання гетерогенних систем на основі перхлорату калію

При розробці складів сумішевих ВР на основі перхлорату калію в якості окисника, дизельного палива або нітрометану - пального і оксидів металів - каталізаторів проводили термодинамічні розрахунки з метою попередньої оцінки їх працездатності по методу Авакяна. До важливих чинників відносять показники теоретичної енергії сумішевих ВР - теплоту вибуху, швидкість детонації, об'єм газів при вибуху, фугасність, детонаційний тиск та ін.

Теплота вибуху є найбільш важливою характеристикою вибухових матеріалів, від якої залежить швидкість детонації, температура вибуху, працездатність і загальна дія вибуху. По теплоті вибуху оцінювали ефективність сумішевих ВР і загальну дію вибуху. Чим більше тепла виділяють при підриванні сумішеві ВР, тим вище їх працездатність.

Від швидкості детонації ВР залежить швидкість вибухового перетворення, а, отже, і час впродовж якого виділяється уся енергія, поміщена у ВР. Цей показник разом з кількістю тепла, що виділяється при вибуху, характеризує потужність, що розвивається вибухом, отже, значення цих параметрів дають можливість правильно вибрати компоненти і їх рецептурне співвідношення для сумішевих ВР для виконання роботи.

Швидкість детонації характеризує швидкість звільнення теплової енергії, яка міститься у вибуховій речовині. Із зростанням швидкості детонації росте енергія ударної хвилі, що сприяє підвищенню міри подрібнення. Швидкість детонації сумішевих ВР має значний вплив на значення тиску на фронті

детонаційної хвилі. Детонаційний тиск викликає при вибуху подрібнення гірських порід, що підриваються у безпосередній зоні від заряду і характеризує бризантні властивості ВР.

Бризантність – це дроблення середовища, що оточує заряд, яке характеризується миттєвим стрибком тиску до дуже високих величин і швидким його падінням до атмосферного і нижче. Під час вибуху максимальний імпульс спостерігається в епіцентрі і якраз цей імпульс дробить елементи середовища, що знаходяться поблизу. З цієї причини показник бризантності сумішевих ВР, використовуваних для цілей відбивання блочного каменю, повинен мати не високе значення.

Відомо, що енергія і тепло, що виділяється в процесі реакції, знаходяться в прямій залежності між собою, тому кількість енергії, що виділяється при вибуху, і теплота є важливою енергетичною характеристикою ВР, що визначає його працездатність. Чим більша кількість виділена теплоти, тим вище дія продуктів вибуху на довкілля по засобах підвищення температури нагрівання продуктів вибуху, а, отже, і тиски.

Для досягнення умов "м'якого" вибуху, а як наслідок забезпечення м'якого відбивання блоків без ушкоджень, сумішеві ВР, що розробляються, повинні мати невисоку швидкість детонації (не більше 2000 м/с), невисоку теплоту вибуху і мінімальну кількість газоподібних продуктів вибуху, що забезпечить якісне відділення блоку від масиву без тріщин і відсутності крихти цінного каменю [110, 111].

Термодинамічні розрахунки сумішевих ВР проводили по методу Авакяна, який дозволяє робити розрахунки енергетичних і вибухових характеристик ВР, таких як: теплота вибуху, температура вибуху, об'єм газів при вибуху, кисневий баланс, швидкість детонації, фугасність та ін. Проведені термодинамічні розрахунки дозволяють прогнозувати здатність сумішевих ВР до відбивання блочного каменю.

Термодинамічні розрахунки ПВР при виборі дизельного палива в якості пального. Для виконання термодинамічних розрахунків рецептур сумішевих

вибухових речовин для відбивання блочного каменю зроблений вибір гіпотетичних рецептур на основі перхлорату калію, каталізатора розкладання - оксиду марганцю (IV). Також до складу введено дизельне паливо (ДП) в якості додаткового пального, а також для поліпшення органолептичних властивостей, і зменшення злежуваності.

Дизельне паливо – це рідке нафтове паливо, що є сумішшю вуглеводнів, отримуване з керосиново-газойлевих фракцій прямої перегонки нафти. В основному ДП застосовується в дизельних двигунах внутрішнього згорання і для газотурбінних енергетичних установок.

Дизельне паливо відноситься до малотоксичних речовин. Гранично допустима концентрація пари палива в повітрі робочої зони 300 мг/м^3 . Вибухонебезпечна концентрація його пари і суміші з повітрям складає 2-3 % (за об'ємом). Температура самозаймання палива складає $300 - 330 \text{ }^\circ\text{C}$ ($573,15 - 603,15 \text{ K}$).

Компонентний склад сумішевих ВР на основі KClO_4 приведений в таблиці 3.6.

Таблиця 3.6 - Компонентний склад сумішевих ВР на основі KClO_4

№ з/п	Найменування компонентів	Номери і склад зразків сумішевих ВР, %							
		1	2	3	4	5	6	7	8
1	Перхлорат калію	90	90	91	94,5	92	94,5	93	93
2	Оксид марганцю (IV)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
3	Дизельне паливо	9	7	6	5	4	3	2	-

За результатами проведення термодинамічних розрахунків, представлених в таблиці 3.7, буде обраний раціональний склад з характеристиками, що відповідають вимогам до низькошвидкісних ВР.

Таблиця 3.7 - Термодинамічні характеристики вибухових сумішей на основі KClO_4

№ з/п	Характеристики	Номери зразків і їх характеристики							
		1	2	3	4	5	6	7	8
1	Кисневий баланс, %	20,81	26,3	26,77	31,57	34,90	37,77	40,64	45,71
2	Теплота вибуху, кДж/кг	2695	2486	2348	2205	2110	2065	1897	1235
3	Температура вибуху, К	3000	2810	2536	2207	2107	2003	1395	1957
4	Об'єм газів, л/кг	512	426	377	348	317	302	298	346
5	Швидкість детонації, м/с	3100	2530	2410	2021	1980	1710	1689	1240
6	Фугасність, мл	156	117	99	89	93	85	67	55

На основі аналізу термодинамічних розрахунків проведений вибір оптимальної рецептури піротехнічного складу, яка за своїми характеристиками відповідає вимогам до ВР для видобування блокового каменю, %:

- перхлорат калію – 94,5;
- оксид марганцю (IV) – 0,5;
- дизельне паливо – 5.

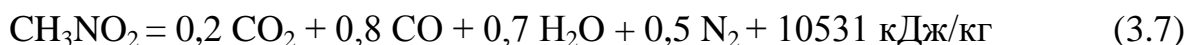
Термодинамічне обґрунтування застосування нітрометану у складі ПВР.
Для виконання термодинамічних розрахунків рецептур сумішевих вибухових речовин для відбивання блочного каменю зроблений вибір гіпотетичних рецептур на основі перхлорату калію, каталізатора розкладання - оксиду марганцю (IV). В якості додаткового пального, а також для поліпшення

органолептичних властивостей, і зменшення злежуваності, використали аліфатичну нітросполуку нітрометан – CH_3NO_2 .

Нітрометан (НМ), CH_3NO_2 [112,113], проста нітросполука аліфатичного ряду, безбарвна рідина із запахом гіркого мигдалю, температура кипіння $101,2^\circ\text{C}$ ($374,35\text{ K}$), температура плавлення мінус 29°C ($244,15\text{ K}$), температура спалаху пари у відкритому тиглі 45°C ($318,15\text{ K}$), щільність $1,138\text{ г/см}^3$, розчиняється у воді ($10,5\%$), створює азеотропну суміш з водою ($76,4\%$ нітрометану і $23,6\%$ води). Змішується із звичайними органічними розчинниками (окрім парафінів), є хорошим розчинником для багатьох органічних і неорганічних речовин. Має низьку чутливість до удару (при випробуваннях на копрі – $0-8\%$ спрацьовувань для ваги 10 кг при висоті скидання 25 см) і тертя, чутливий до вогню.

Нітрометан в чистому вигляді має досить великий критичний діаметр і низьку чутливість до детонації. Нітрометан не є легкозаймистою речовиною, при обережному запаленні горить. Стає вибухонебезпечним при нагріванні вище температури кипіння. Не чутливий до капсуля-детонатора №8. По шкідливості дії на організм людини відноситься до 4 класу небезпеки, допустима концентрація пари в повітрі ГДК – 30 мг/м^3 [114]. У промисловості нітрометан зазвичай отримують деструктивною нітрацією пропану. Нітрометан використовується в промисловості в якості добавки до автомобільних палив з метою підвищення їх енергетичних характеристик (октанового числа), або як паливо в авіамодельному спорті.

Вибухове розкладання нітрометану протікає згідно з рівнянням [115]:



Максимальна температура розкладання при цьому досягає значення 2177°C ($2450,15\text{ K}$).

Основною характеристикою безпеки такого складу є те, що перхлорат калію і нітрометан по окремої не є вибуховими матеріалами і тільки при змішуванні компонентів утворюється вибуховий матеріал [116, 117].

Компонентний склад сумішевих ВР на основі KClO_4 приведений в таблиці 4.3. За результатами проведення термодинамічних розрахунків, представлених в таблиці 4.4, буде обраний оптимальний склад з характеристиками, що відповідають вимогам до низькошвидкісних ВР.

Таблиця 3.8 - Компонентний склад сумішевих ВР на основі KClO_4

№ з/п	Найменування компонентів	Номери і склад зразків сумішевих ВР, %									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Перхлорат калію	96,5	94,5	92,5	91,5	89,5	86,5	84,5	82,5	79,5	99,5
2	Оксид марганцю (IV)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
3	Нітрометан	3	5	7	9	10	13	15	17	20	-

Таблиця 3.9 - Термодинамічні характеристики вибухових сумішей на основі KClO_4

№ з/ п	Характеристики	Номери зразків і їх характеристики									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Кисневий баланс, %	42,18	39,66	37,14	35,07	33,35	30,37	27,04	24,52	20,73	45,81
2	Теплота вибуху, кДж/кг	486,4	508,2	672,3	756,7	858,1	1069,7	1272,5	381,5	1496,4	1235
3	Температура вибуху, К	1068	1253	1387	1435	1523	1693	1853	1985	2065	1957
4	Об'єм газів, л/кг	325	346	358	368	374	387	399	417	453	346
5	Швидкість детонації, м/с	870	990	1214	1326	1550	1620	1700	1786	1835	1240
6	Фугасність, мл	83	87	89	90	93	97	102	108	116	55

Згідно з розрахунками витікає, що якнайповніше вимогам рецептурі для відбивання блочного каменю відповідає співвідношення перхлорату калію до нітрометану як 90 до 10. Таке співвідношення компонентів забезпечує невисокі значення температури і теплоти вибуху. Об'єм газоподібних продуктів вибуху на рівні 370 л/кг і швидкість детонації до 1550 м/с забезпечує "ощадливе" відбивання блочного каменю [118].

На основі аналізу термодинамічних розрахунків проведений вибір оптимальної рецептури піротехнічного складу при наступному співвідношенні компонентів :

- перхлорат калію – 89,5 %;
- оксид марганцю (IV) – 0,5 %;
- нітрометан – 10 %.

3.5. Визначення складу газоподібних продуктів вибухового перетворення

Вибух є безповоротною реакцією перетворення початкової речовини або суміші речовин в газоподібні продукти вибуху. Виходячи з цього, необхідно враховувати той факт, що при веденні вибухових робіт утворюється велика кількість газів. Враховуючи, що вибух оснований на окисленні киснем горючих речовин, рецептуру сумішевих ВР необхідно складати з таким розрахунком, щоб в результаті вибуху утворювалися продукти, які представляють мінімальну небезпеку для гірників.

З метою визначення кількості і складу газів, що виділяються при вибуху гетерогенних конденсованих систем на основі ПХК, проведені розрахунки за багатоцільовою програмою "Астра" - "Моделювання хімічних і фазових рівноваг при різних температурах". В основу програми покладено універсальний термодинамічний метод визначення характеристик рівноваги гетерогенних систем, які ґрунтуються на фундаментальному принципі максимуму ентропії. Програма дозволяє проводити розрахунок кількості і складу газоподібних продуктів згорання та вибуху.

Таблиця 3.10 – Вміст газоподібних продуктів вибуху суміші, що складається з ПХК – 99,5% та оксидів металів – 0,5 %.

№ з/п	Гази	Кількість газів, що утворилися при вибуху, моль/кг						
		KClO ₄ + CuO	KClO ₄ + MnO ₂	KClO ₄ + MgO	KClO ₄ + Cr ₂ O ₃	KClO ₄ + Fe ₂ O ₃	KClO ₄ + NiO	KClO ₄ + TiO ₂
1	O ₂	14,041	14,073	13,869	13,721	13,910	14,066	13,867
2	KCl	6,738	6,787	6,838	6,826	6,829	6,843	6,843
3	O	0,253	0,252	0,249	0,249	0,249	0,252	0,249
4	K	0,1983	0,1570	0,1139	0,1212	0,1215	0,1099	0,1094
5	Cl	0,0720	0,0906	0,1244	0,1179	0,1166	0,1301	0,1295
6	KO	0,0384	0,0306	0,0222	0,0233	0,0237	0,0214	0,0213
7	K ₂ Cl ₂	0,0097	0,0099	0,0102	-	0,0102	0,0101	0,0102
8	ClO	0,0006	0,0008	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
9	Cl ₂	0,00002	0,00003	0,00006	0,00006	0,00005	0,00007	0,00007
10	K ₂ O	0,00002	0,00001	0,000006	0,000002	0,000006	0,000001	0,000005
11	Cu	0,2041	-	-	-	-	-	-
12	CuCl	0,1638	-	-	-	-	-	-
13	MnCl	-	0,0565	-	-	-	-	-
14	MnCl ₂	-	0,0199	-	-	-	-	-
15	Mn	-	0,0055	-	-	-	-	-
16	CrO ₂	-	-	-	0,2602	-	-	-
17	CrCl	-	-	-	0,00007	-	-	-
18	FeCl ₂	-	-	-	-	0,0105	-	-
19	FeCl	-	-	-	-	0,0065	-	-
20	TiO ₂	-	-	-	-	-	-	0,0052
21	MgCl ₂	-	-	0,005	-	-	-	-
22	MgCl	-	-	0,0006	-	-	-	-
23	MgO	-	-	0,0036	-	-	-	-

Спочатку проводили розрахунки газоутворення для сумішей перхлорату калію з різними оксидами металів, які застосовуються в цьому складі в якості каталізаторів розкладання. Результати представлені в таблиці 3.10.

Із результатів розрахунків виходить, що при вибуху ПХК з каталізаторами розкладання кінцевими продуктами є значна кількість кисню, оскільки суміш має позитивний кисневий баланс і хлорид калію. Таким чином, розкладання ПХК при вибуху можна представити реакцією:



Інші продукти розпаду є присутніми в незначних кількостях. Слід звернути увагу, що при розкладанні CuO у присутності незначної кількості води відбуватися її часткове відновлення до міді.

Таким чином, на основі наведених вище даних, можна зробити висновок, що суміш перхлорату калію з каталізаторами розкладання, з точки зору утворення газоподібних продуктів вибуху є безпечною для довкілля, а також працівників на кар'єрах.

Наступним етапом, являється якісне і кількісне визначення продуктів вибуху сумішей ПХК, каталізатора разом з паливом, в якості якого можуть застосовуватися дизельне паливо або нітрометан.

У разі застосування дизельного палива, розрахунок проводили для наступного співвідношення компонентів: ПХК у кількості 94,5 %, 5 % дизельного палива і 0,5 % каталізатора. Для порівняння також визначали газовий склад перхлорату калію [119]. Результати розрахунку кількості газів, що виділяються при вибуху, складів на основі перхлорату калію, представлені в таблиці 3.11 (Додаток Д).

Таблиця 3.11 - Вміст газоподібних продуктів вибуху складів ПХК з дизельним паливом

№ з/п	Склад газів	Кількість газів, моль/кг	
		ПХК – 100%	94,5% ПХК, 5%ДТ, 0,5% MnO ₂
1	H ₂ O	-	4,053
2	O ₂	14,296	5,922
3	KCl	7,0548	6,27
4	Cl ₂	0,0006	0,0004
5	CO	-	0,265
6	H ₂	-	0,437
7	HCl	-	0,266
9	CO ₂	-	2,451
Всього:		21,3514	19,6644

Із результатів розрахунків виходить, що при вибуху ПХК з домішками дизельного палива і каталізаторів розкладання, кінцевими продуктами являються значна кількість кисню, оскільки суміш має позитивний кисневий баланс і хлорид калію. Слід зазначити, що розрахункова кількість кисню у разі дослідження зразка ПХК вище в 2 рази, що обумовлено зниженням кисневого балансу системи за рахунок введення горючого компонента. Також при наявності дизельного палива утворюється невелика кількість H₂O, H₂, CO₂. В даному випадку вуглець практично повністю окислюється до CO₂, водень до H₂O. Токсичні гази типу CO, і Cl₂, які мають здатність впливати негативно на організм людини аж до летального кінця, присутні в незначній кількості.

Таким чином, наведені вище дані підтверджують, що суміш перхлорату калію з паливом у вигляді дизельного палива і каталізаторами розкладання, з точки зору утворення газоподібних продуктів вибуху є безпечною для довкілля, а також працівників на кар'єрах. У разі застосування нітрометану в якості пального, для дослідження обрані 3 зразки, що містять 0,5% каталізатора, нітрометан в якості пального - від 5 до 15 %, окисник ПХК в кількості від 84,5

до 94,5 %. Результатів розрахунку кількості газів, що виділяються при вибуху, складів на основі перхлорату калію, представлені в таблиці 3.12 (Додаток Г).

Таблиця 3.12 - Вміст газоподібних продуктів вибуху складів ПХК з нітрометаном

№ з/п	Склад газів	Кількість газів, моль/кг		
		94,5 % ПХК, 5% НМ, 0,5 % MnO ₂	89,5 % ПХК, 10% НМ, 0,5 % MnO ₂	84,5 % ПХК, 15% НМ, 0,5 % MnO ₂
1	H ₂ O	0,93	2,03	3,16
2	O ₂	12,83	11,51	10,14
3	KCl	6,49	6,14	5,68
4	Cl ₂	0,11	0,13	0,11
5	CO	0,038	0,081	0,13
6	NO ₂	0,0017	0,002	0,0023
7	N ₂	0,34	0,73	1,12
8	HCl	0,12	0,17	0,21
9	CO ₂	0,78	1,55	2,32
Всього:		21,6397	22,343	22,8723

З результатів розрахунків виходить, що основними продуктами вибуху складів ПХК - НМ являються KCl і кисень (оскільки кисневий баланс складів досить високий). Вуглець практично повністю окислюється до CO₂, водень до H₂O. Токсичні гази типу NO₂, CO і Cl₂ присутні в незначній кількості.

Отже, робимо висновок, що суміш перхлорату калію з паливом у вигляді нітрометану і каталізаторами розкладання, з точки зору утворення газоподібних продуктів вибуху також є безпечною для довкілля, а також працівників на кар'єрах. Також ці склади можуть застосовуватися в якості запобіжних ВР при використанні у вугільних шахтах, небезпечних по газу і пилу, оскільки склади на основі хлоратних солей мають інгібіторну дію [120].

Висновки по розділу 3

1. Показана необхідність дослідження впливу каталізаторів розкладання ПХК на прискорення його термічного розкладання.
2. Досліджений процес термічного розкладання гетерогенної конденсованої системи на основі ПХК. Встановлений ряд активності каталізаторів MnO_2 , CuO , MgO , NiO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 і визначений раціональний їх вміст.
3. Досліджена кінетика розкладання сумішей на основі перхлорату калію з каталізаторами розкладання. Визначено, що каталізатори знижують енергію активації процесу термічного розкладання ПХК практично в 2 рази, що призводить до поліпшення вибухових характеристик вибухової суміші, що розробляється.
4. Проведені термодинамічні розрахунки по методу Авакяна з метою попередньої оцінки працездатності складів сумішевих ВР на основі перхлорату калію.
5. На підставі розрахунків кисневого балансу, енергетичних і вибухових характеристик, запропоновані рецептури гетерогенних конденсованих систем, що розробляються, на основі перхлорату калію, що відповідають співвідношенню компонентів: 94,5 % перхлорату калію, 5 % дизельного палива і 0,5 % оксиду марганцю (IV) в першому випадку; 89,5% перхлорату калію, 10 % нітрометану і 0,5 % оксиду марганцю (IV) - в другому.
6. На підставі якісного і кількісного аналізу газоутворення при вибуху, визначено, що токсичні гази типу NO_2 , CO і Cl_2 є присутніми в кількості до 0,13 моль/кг внаслідок чого склади, що розробляються, є безпечними для довкілля, а також працівників на кар'єрах.

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ТА ВИБУХОВИХ ХАРАКТЕРИСТИК НИЗЬКОЕНЕРГЕТИЧНИХ ЗАРЯДІВ КАР'ЄРНОГО ВИГОТОВЛЕННЯ ДЛЯ ВИДОБУВАННЯ БЛОЧНОГО КАМЕНЮ

Незважаючи на різноманітність асортименту існуючих способів і засобів для відбивання блокового каменю (див. розділ 1.1) виникла необхідність розробити низькошвидкісні заряди з високим рівнем фізичної і хімічної стабільності, зниженими значеннями вибухових характеристик, а також малою кількістю газоподібних продуктів вибуху. Для забезпечення тривалого терміну зберігання, безпеці при проведенні робіт з ПВР досягнення умов "м'якого" відбивання блочного каменю і надійності спрацьовування від штатних засобів ініціації, потрібне детальне дослідження характеристик зарядів, що розробляються, на основі гетерогенних конденсованих систем, головним компонентом яких є перхлорат калію.

4.1. Фізико-хімічні і енергетичні характеристики гетерогенних систем на основі перхлорату калію

Розроблені гетерогенні вибухові системи на основі окисника перхлорату калію в якості основного компонента і дизельного палива (нітрометану) в якості пального, а також оксиду марганцю (IV) - каталізатора термічного розкладання.

Термодинамічні характеристики складів на основі ПХК, представлені в таблиці 4.1.

Досліджувані склади мають невисокі значення температури вибуху і теплоти вибуху – 1730,5 °С (2003,65 К) і 516,9 ккал/кг відповідно і незначний об'єм газоподібних продуктів - 334 л/кг. Початковий тиск, що створюється вибуховою сумішшю пропорційний діаметру заряду. Крім того, заряди надійно спрацьовують від штатних засобів ініціації електродетонатора ЕД - 8 і

детонуючого шнура ДШЕ - 12. Враховуючи це і низьку чутливість до механічних дій, склад може застосовуватися в якості зарядів для відбивання блочного каменю.

Таблиця 4.1 – Фізико-хімічні і розрахункові термодинамічні характеристики складу на основі ПХК

Характеристики	Значення для сумішей	
	з ДП	з НМ
Кисневий баланс, %	+25,67	+37,7
Теплота вибуху, кДж/кг	2165,8	858,1
Температура вибуху, К	2003,65	1523
Об'єм газів, л/кг	334,4	374
Щільність складу, г/см ³	0,99–1,02	1,05–1,10
Чутливість до удару по ГОСТ 4545, частота вибухів в приладі 1, %	36	41
Чутливість до удару по ГОСТ 4545, частота вибухів в приладі К-44-3, кг/см ²	3650	3740
Фугасність, мл	85	95
Троїловий еквівалент	0,51	0,55
Критичний діаметр детонації, мм	10–22	5–20
Швидкість детонації, км/с	1,8–2,1	1,6–2,0

Ці суміші необхідно засипати в пластикові трубки з внутрішнім діаметром до 27 мм, виходячи з критичного діаметру детонації цього складу, і відповідно такі заряди можуть розміщуватися в шпурах діаметром 36–42 мм, які найбільш використовуються в Україні при відбиванні блочного каменю.

Ініціація здійснюється за допомогою детонуючого шнура з наважкою вибухової речовини 10–12 г на погонний метр, який контактує з кожним трубчастим зарядом в шпурі.

Перевагами трубчастих зарядів є:

- простота заряджання;
- відсутність розсипу вибухової речовини;
- легкість регулювання кількості ВР в шпурі;
- можливість просторового розміщення зарядів;
- наявність повітряного простору між зарядом і стінками шпуру знижує піковий тиск при детонації, що сприяє зменшенню тріщин у відокремлюваному блоці;
- використання ДШ дає можливість ініціювати трубчасті заряди, що знаходяться в шпурі, практично одночасно, що забезпечує практично рівне навантаження тиску вибуху по усій довжині заряду;
- відсутність контакту обслуговуючого персоналу з вибуховою речовиною;
- зменшення витрати ВР порівняно з насипним зарядом;
- зниження кількості викидів шкідливих газів в атмосферу внаслідок малого об'єму їх виділення.

4.2. Дослідження ефективності просторового розташування пристрою для видобування блокового декоративного каменю

При розробці конструкції низькошвидкісних зарядів було поставлено завдання, яке полягає в розробці вибухового пристрою для відбивання блоків декоративного каменю, який можна було б розташовувати просторово в заданому місці шпуру з урахуванням тріщинуватості блоку родовища, що розробляється. Це забезпечить зниження тріщинуватості при відбиванні декоративного каменю і збереження його міцнісних характеристик безпосередньо в зоні шпуру і підвищить якість блоків.

Поставлене завдання вирішується таким чином, що пристрій для видобування блокового каменя має вигляд пластмасової трубки зі сполучними елементами, представленими у вигляді пластмасових насадок, що обладнані гальмівними крильцями (оперенням), завдяки чому стає можливим розміщення трубки просторово в заданому місці шпуру, а також сполучати трубки між собою, подовжуючи заряд на потрібну довжину [121].

Переваги цього пристрою полягають в тому, що при його використанні для видобування блокового каменя можливим стає проведення робіт в тріщинуватих масивах при збереженні міцнісних характеристик каменя в зоні тріщинуватості. Відсутність заряду безпосередньо в зоні тріщинуватості знижує радіальну дію тиску вибуху на цю ділянку і не призводить до подальшого розростання тріщини. Завдяки цьому здійснюється регулювання тиску вибуху по довжині шпуру з урахуванням тріщин. Видобування блоків пропонованими розосередженими зарядами зменшує утворення тріщин, збільшує вихід якісних блоків і забезпечує збереження його монолітності.

Пристрій для видобування блокового каменя (рис. 4.1) має вигляд поліетиленової трубки 2 з низькоенергетичною вибуховою сумішшю у складі перхлорату калію, оксиду марганцю (IV) і дизельного палива. Трубка може мати зовнішній діаметр різних розмірів від 12 мм до 25 мм залежно від діаметру шпуру. Довжина вибухової трубки не має особливого значення тому, що трубка може подовжуватися за рахунок сполучного елемента (сполучної муфти) до довжини декількох метрів, що дає можливість використовувати її при видобуванні блокового декоративного каменя заввишки (завтовшки) 6 метрів. Зазвичай виготовляють трубчасті заряди для вибухового пристрою завдовжки 40–50 см. На кінці трубка обладнана сполучним елементом (муфтою) 3, який має внутрішній діаметр, що відповідає зовнішньому діаметру вибухової трубки, завдяки чому і відбувається нарощування довжини заряду до необхідної величини [117].

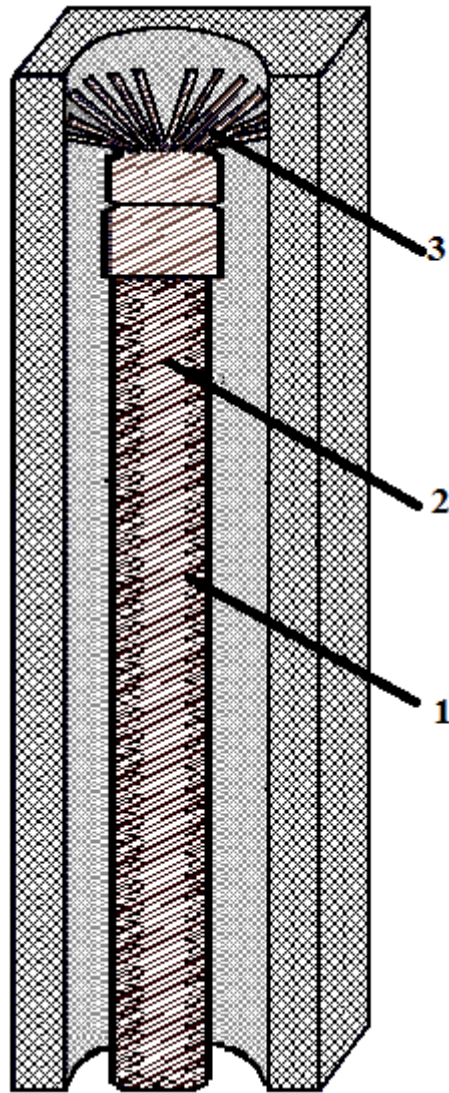


Рис. 4.1. Схема розташування вибухового пристрою в шпурі: 1 - шпур, 2 - вибуховий пристрій, 3 - сполучний елемент (муфта) з гальмівними крильцями

На рис. 4.2 схематично зображено розташування вибухових пристроїв в шпурах з урахуванням тріщинуватості блоку.

Сполучний елемент служить не лише для нарощування довжини заряду 1, він обладнаний гальмівними крильцями, які виконують роль фіксатора для просторового розміщення заряду, що дозволяє розташувати заряд в заданому місці шпуру з урахуванням тріщинуватості декоративного блоку 2. В даному випадку ініціація кожного заряду індивідуальна за допомогою

електродетонатора ЕД-8. Таким чином, за наявності тріщини 2 у блоці, спостерігається відсутність пристрою в зоні тріщинуватості 3.

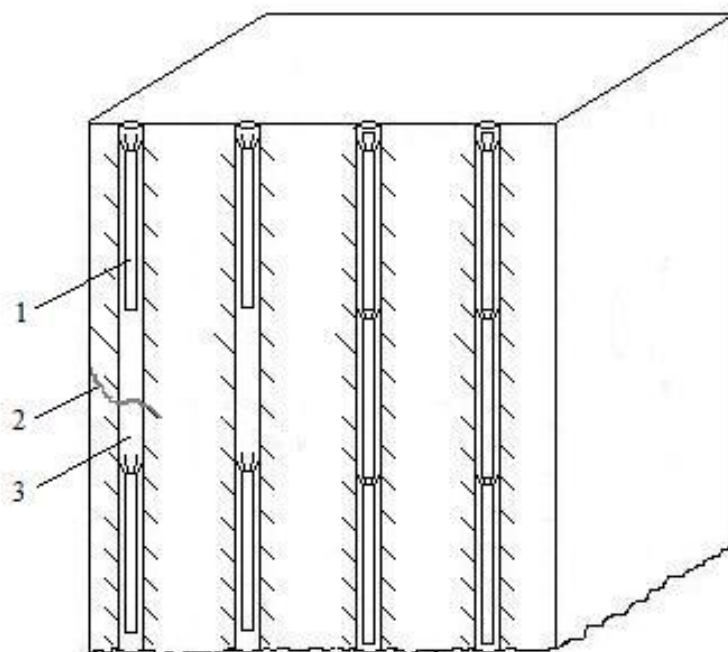


Рис.4.2. Схема розташування вибухових пристроїв в шпурах з урахуванням тріщинуватості блоку : 1 - вибуховий пристрій, 2 - тріщина у блоці, 3 - відсутність пристрою в зоні тріщинуватості.

Якщо за визначенням маркшейдерів в шпурі немає тріщинуватості, заряди послідовно приєднуються за допомогою сполучної муфти до торця інших вибухових трубок, тобто заряд в таких шпурах суцільний по довжині. Ініціаціювання суцільних зарядів виконується одним електродетонатором або детонуючим шнуром типу ДШЕ-9. Технологія дозволяє виготовляти трубки будь-якої необхідної довжини і діаметру. Після підведення детонаційного імпульсу до подовжених зарядів, останні відколюють від кам'яного масиву блок заданих геометричних розмірів.

Таким чином, пропонований пристрій має ряд переваг для робітників гірської промисловості, таких як:

- просторове розміщення зарядів;
- збереження монолітності блоку;

– простота використання.

Оскільки вибухова суміш знаходиться в герметичній трубці, заряджання шпурів може робитися за будь-яких погодних умов, а гірники не мають прямого контакту з вибуховою речовиною.

4.3. Визначення вибухових характеристик розроблених зарядів

Критичний діаметр детонації ПВР визначали в зарядах конічної форми, в яких діаметр основи свідомо більше визначуваного критичного діаметру. Заряд конічної форми виготовляли з паперу для патронування ВР. Діаметр основи конуса склав 40 мм, довжина – 410 мм, кут конусності – 5° . На поверхні конуса нанесені поділки, які означали локальний діаметр конуса.

Заповнення конуса вибуховими сумішами на основі ПХК проводили невеликими порціями, ущільнення ПВР здійснювали струшуванням для підвищення щільності заряджання. Маса суміші в конічному заряді склала 180–200 г. Ініціацію конусного заряду здійснювали електродетонатором миттєвої дії ЕД-8. Діаметр, при якому сталося загасання детонації заряду, визначали по наявності залишку конуса після вибуху. Критичний діаметр детонації гетерогенних сумішей склав 5–20 мм [120].

Швидкість детонації ПВР визначали методом Дотриша, який оснований на порівнянні відомої швидкості детонації детонуючого шнура (ДШ) з невідомою швидкістю детонації досліджуваної суміші на основі ПХК [120]. Визначення швидкості детонації проводили на зарядах в паперових циліндричних оболонках діаметром 40 мм і завдовжки не менше шести діаметрів заряду, а саме 400 мм. Швидкість детонації склала 1,8–2,2 км/с.

Визначення повноти детонації проводили по ГОСТ 14839.19 методом А на зарядах в паперовій оболонці діаметром 30 мм, завдовжки 300 мм, масою 220 г. Про повноту детонації свідчить утворення воронки на пластині-свідку і відсутність залишків гетерогенної суміші після вибуху.

Вибухові характеристики складів представлені в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Експериментальні вибухові характеристики складу ПХК - НМ

Найменування компонентів	Номер і склад зразків		
	1	2	3
ПХК с 0,5% MnO ₂	95	90	85
Нітрометан	5	10	15
	Експериментальні характеристики		
Критичний діаметр детонації, мм	27	12	3-5
Швидкість детонації, м/с	~1200	1600	1800
Повнота детонації	повна	повна	повна

4.4. Дослідження канального ефекту подовжених зарядів

Піротехнічні заряди застосовуються для відбивання блочного каменю спільно з шпурами завдовжки близько 2 м і діаметром від 36 до 42 мм. Відомо, що при застосуванні подовжених зарядів малого діаметру насипної щільності можливе загасання детонації, що може бути пов'язано з канальним ефектом, тобто ущільненням вибухової речовини попереду фронту детонації ударною хвилею.

Для встановлення детонаційної здатності подовженого піротехнічного заряду проведені випробування складу того, що складається з 94,5% ПХК дисперсністю 200 мкм, 0,5 % каталізатора MnO₂ і 5% дизельного палива. Діаметр заряду дорівнював 40 мм, довжина 1000 мм. Швидкість детонації вимірювали на початковій ділянці подовженого заряду, на відстані 80 мм від торця з базою виміру 80 мм і у кінці заряду (від 820 мм до 900 мм) з базою теж 80 мм. Проводили три паралельні випробування. Ініціацію здійснювали електродетонатором ЕД-8. Швидкість детонації на початковій ділянці заряду склала 1800 м/с, а в кінцевій частині заряду вона підвищилася на 20 % до 2160 м/с. Підвищення швидкості детонації у кінці заряду імовірно зв'язувалося з

ущільненням заряду по довжині ударною хвилею.

Для з'ясування цього припущення проведено вимірювання насипної щільності піротехнічного заряду з утрускою і з ущільненням дерев'яним пуансоном. Насипна щільність заряду з утрускою склала $1,04 \text{ г/см}^3$, а підпресованого – $1,14 \text{ г/см}^3$. При випробуванні ущільненого заряду отримано значення швидкості детонації 2100 м/с . Це підтверджує механізм ущільнення вибухового складу подовжених зарядів попереду фронту детонації. Точно визначити міру цього ущільнення при вибуху не представляється можливим, але ясно, що величина ущільнення заряду в даному випадку сприяє підвищенню швидкості детонації і не призводить до загасання детонації.

4.5. Порівняльні характеристики розроблених зарядів із застосовуваними засобами для відбивання блочного каменю

Нині внаслідок швидкого розвитку і появи нових архітектурних рішень при будівництві різного роду споруд, все гостріше встає питання по ефективному і продуктивнішому добуванню блочного каменю.

До недавніх пір добування блочного каменю проводили за допомогою димного пороху, який засипався в шпури, просвердлені по контуру відокремлюваного блоку. Проте, димний порох дуже чутливий до тертя і вогню, має високу гігроскопічність, що в умовах експлуатації, особливо при високій вологості, призводить до відмов ініціації.

Найбільш продуктивний нині – вибуховий спосіб, але з використанням техніки «м'якого» вибуху з допомогою спеціально для цього розроблених зарядів ВР з низькою швидкістю детонації. Такого роду заряди в Європі робляться шведською фірмою *Dino Nobel Gurit* і фінською фірмою під назвою *OY Forcit*. Такі заряди виготовляються на підприємствах, а гірники на кар'єрах працюють тільки із зарядом-трубкою і не мають контакту з вибуховою речовиною, що покращує техніку безпеки.

Заряди такого ж типу розроблені в Швеції ("Гурит-А"). Проте вони мають дещо більш високу швидкість детонації ($4,0 \text{ км/с}$), що не дозволяє провести

м'якого відділення блоку від масиву [11].

У Росії в 1993 році Ленінградським гірничим інститутом у співпраці з СКТБ "Технолог" були створені для робіт на блочних кар'єрах трубчасті заряди марки "Гранилен", які є аналогом вищезгаданих іноземних пластикових зарядів [65,123].

Розроблені заряди мають невисокі значення температури вибуху і теплоти вибуху – 1730,5 °С (2003,65 К) і 516,9 ккал/кг відповідно і незначний об'єм газоподібних продуктів – 334 л/кг.

Таблиця 4.3 – Порівняльні характеристики вживаних засобів для відбивання блочного каменю

Характеристики	ОУ Forcit	Димний порох	Грани лен-3	Заряди з НМ	Заряди з ДТ
Щільність заряду, г/см ³	0,95	0,9-1,0	1,86	1,05- 1,10	0,99- 1,02
Швидкість детонації, м/с	1700- 2000	1200- 1600	2400	1600- 2000	1800- 2100
Теплота вибуху, кДж/кг	1200- 1500	3024	2070	858,1	2165,8
Лінійна маса ВР, кг/м	0,11- 0,24	0,80-1,20	0,36	0,16- 0,30	0,12- 0,26
Об'єм газів, л/кг	160	280	440	334	310
Діаметр заряду, мм	11-17	32-42	17,0	5 - 20	10-22
Діаметр шпуру, мм	27-32	32-42	42-50	27-32	27-32

З таблиці 4.3 видно, що по теплоті вибуху, швидкості детонації і об'єму газів розроблені заряди знаходяться на рівні кращих світових зразків, наприклад, "к-труб" фінського виробництва, які мають великий попит в Європі.

Крім того, заряди надійно спрацьовують від штатних засобів ініціації електродетонатора ЕД - 8 і детонуючого шнура ДШЕ - 12. Враховуючи це і

низьку чутливість до механічних дій, розроблені заряди можуть застосовуватися в якості засобів відбивання блочного каменю.

Оскільки вибухова суміш знаходиться в герметичній трубці, заряджання шпурів може робитися за будь-яких погодних умов, а працівники кар'єрів не мають прямого контакту з вибуховою речовиною. Це підвищить безпеку при виконанні вибухових робіт і культуру роботи на блочних кар'єрах

Висновки по розділу 4

1. Заряди, що розробляються, пропонується виготовляти безпосередньо на місцях проведення вибухових робіт. Компоненти ПВР не є ВР, це дозволяє підвищити безпеку при виготовленні і використанні вибухового складу, оскільки не вимагає перевезення вибухових компонентів по дорогах України.

2. Пропоновані заряди мають низьку чутливість до механічних дій (чутливість до удару 36–40%, чутливість до тертя 3650–3740 кг/см²), що виключає небезпеку при їх застосуванні в якості засобів відбивання блочного каменю.

3. Проведені випробування дослідження подовжених зарядів. Встановлено, що при довжині заряду 25 діаметрів загасання детонації не сталося.

4. Зіставлення характеристик розроблених зарядів з іншими засобами для відбивання блочного каменю показує, що розроблені заряди мають ряд переваг:

- зменшення витрати ВР порівняно з насипним зарядом;
- зниження кількості викидів шкідливих газів в атмосферу внаслідок малого об'єму їх виділення;
- низькі значення теплоти вибуху і швидкості детонації, що сприяє досягненню техніки "м'якого" вибуху.

РОЗДІЛ 5

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ НИЗЬКОЕНЕРГЕТИЧНИХ ЗАРЯДІВ КАР'ЄРНОГО ВИГОТОВЛЕННЯ НА ОСНОВІ ПЕРХЛОРАТУ КАЛІЮ

5.1. Технологія виготовлення конденсованих систем на основі ПХК

Дослідні зразки низькошвидкісних вибухових сумішей виготовляли з метою відпрацювання технології і дослідження їх вибухових характеристик.

Для проведення досліджень використали наступні компоненти:

- перхлорат калію (калій хлорнокислий) ТУ 6-09-3801-76;
- оксид марганцю (IV) ГОСТ 4470-79;
- дизельне паливо ГОСТ 305-82.
- нітрометан ТУ 6-09-11-876-77.

Технологічна схема виготовлення вибухових сумішей складалася з чотирьох основних стадій:

- підготовка компонентів: сушка, подрібнення, просіювання;
- змішування компонентів;
- виготовлення полімерних оболонок;
- виготовлення подовжених трубчастих зарядів.

Визначення технологічних параметрів підготовки компонентів.

Компоненти, які поступають на виробництво, містять різну кількість вологи. Волога відіграє велике значення в сумішевих ВР, оскільки вона впливає на злежуваність ВР, їх працездатність і чутливість до займання.

Перхлорат калію має низьку гігроскопічність, проте його вологість треба підтримувати на рівні не більше 0,2%. Чим більше вологи міститься в частках компонентів сумішевої вибухової речовини, тим менше швидкість детонації, яка поступово досягає своїх нестійких форм і загасає або навіть зовсім не розвивається.

Для визначення необхідних параметрів сушки, проводили дослідження, результати якого приведені на рис. 5.1.

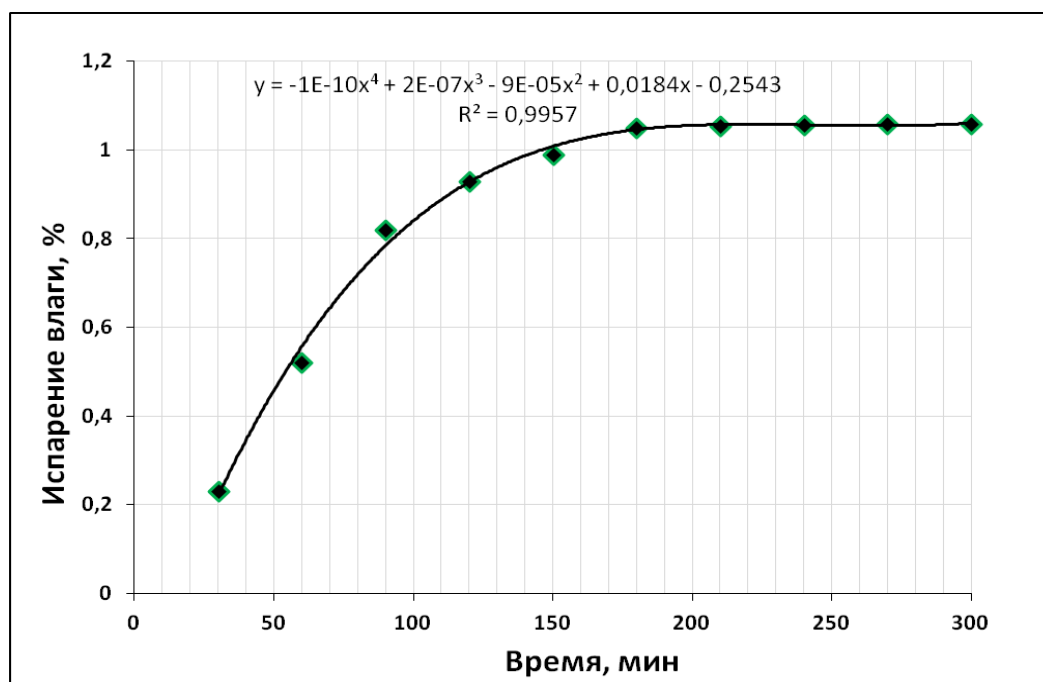


Рис. 5.1. Залежність кількості видаленої вологи від часу при температурі 85 °C.

З рисунка 5.1 слідує, що при підтримці температури сушки перхлорату калію на рівні 85 ± 5 °C ($358,15 \pm 5$ K), час досягнення постійної ваги, що відповідає рівню 1,05 % видаленої вологи, складає 180 хвилин. При нижчих значеннях температури в процесі сушки, швидкість видалення вологи значно сповільнюється і упродовж цього часу рівноважний стан не встановлюється. Отже, доцільно вибрати режим сушки з наступними технологічними параметрами: температура - 85 ± 5 °C ($358,15 \pm 5$ K), час – 3 години.

Оксид марганцю (IV) є одним з найбільш стійких з'єднань марганцю, до того ж нерозчинним у воді, проте цей оксид також піддавали сушці при температурі 100 ± 5 °C ($373,15 \pm 5$ K) упродовж 60 хвилин, щоб виключити вплив вологи на інші компоненти складів при змішуванні.

Далі компоненти піддавалися просіюванню через сита різного діаметру з метою подрібнення і усереднення за розміром.

Вплив дисперсності початкових компонентів на експлуатаційні характеристики готової системи. Немало важливим питанням є визначення впливу розміру часток на характеристики готового продукту. Для детального дослідження залежності фізико-хімічних характеристик було обрано 4 зразки, які були ідентичні по своєму складу, відмінність їх полягала тільки в дисперсності використовуваного перхлорату калію. Компоненти були підготовлені у відповідності з вибраними раніше технологічними параметрами. Потім були проведені випробування, що визначають критичний діаметр і швидкість детонації.

Результати досліджень приведені в таблиці 5.1 і на малюнку 5.2

Таблиця 5.1 – Вибухові характеристики піротехнічного складу

Розмір частинок ПХК, мкм	Критичний діаметр детонації, мм		Швидкість детонації, м/с	
	Склади з НМ	Склади з ДП	Склади з НМ	Склади з ДП
100	5	10	1660	1890
200	18	19	1800	1960
315	20	22	1986	2050
400	20	22	2060	2130

З таблиці 5.1 слідує, що дисперсність ПХК має більший вплив на критичний діаметр детонації, ніж на швидкість детонації.

Залежності критичного діаметру детонації від розміру частинок перхлорату калію у складах (рис.5.2) описуються поліноміальними функціями третього порядку:

$$d_{K1} = 10^{-6} \cdot a_0^3 - 0,0014 \cdot a_0^2 + 0,4538 \cdot a_0 - 27,648 \quad (5.1)$$

$$d_{K2} = 6 \cdot 10^{-6} \cdot a_0^3 - 0,0006 \cdot a_0^2 + 0,2429 \cdot a_0 - 8,4489 \quad (5.2)$$

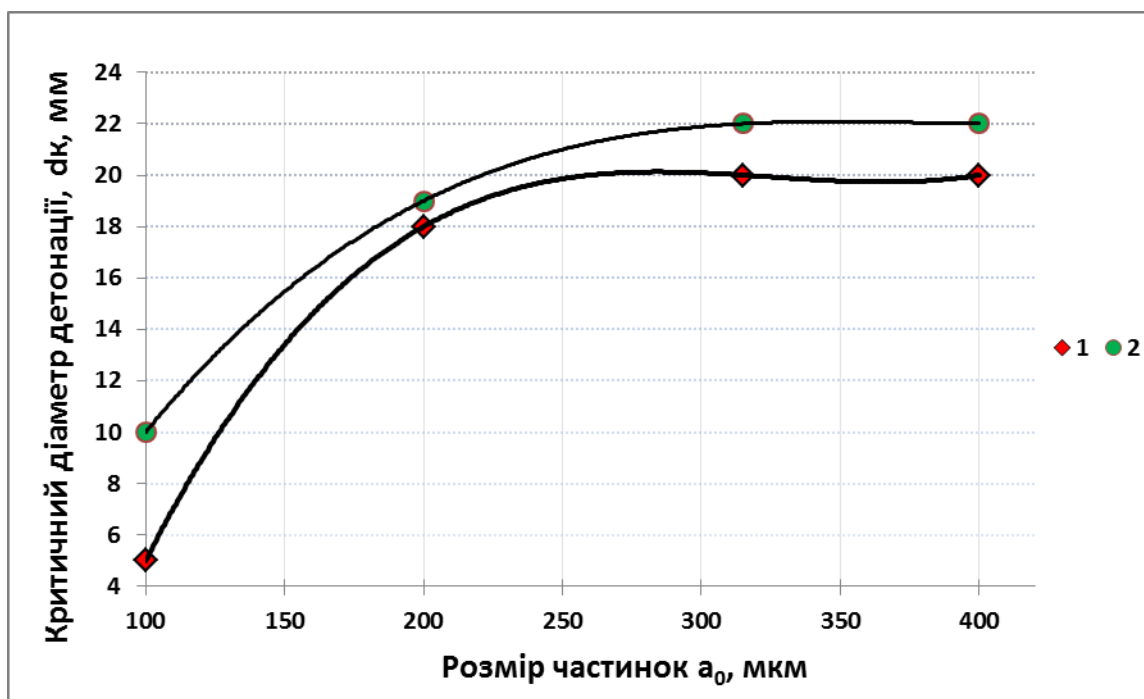


Рис. 5.2. Залежність критичного діаметру детонації від розміру частинок перхлорату калію у складах з: 1 – нітрометаном, 2 – дизельним паливом

З рис.5.2 видно, що в залежності від розміру частинок перхлорату калію від 100 мкм до 400 мкм критичний діаметр детонації складу змінювався від 5 мм до 20 мм у випадку використання нітрометану в якості горючого матеріалу та від 10 до 22 мм – дизельного палива.

Швидкість детонації складала від 1660 м/с до 2060 м/с та від 1890 м/с до 2060 м/с відповідно. Погрішність вимірювання швидкості детонації ± 10 м/с.

Розмір часток каталізатора розкладання ПХК в усіх зразках складав 80 мкм, концентрація 0,5%. Ретельне перемішування високодисперсних ПХК (100 мкм) і каталізатора забезпечує хороший контакт між ними і повноту хімічної реакції розкладання ПХК. Горючий компонент – дизельне паливо повністю вбирається компонентами, забезпечуючи їх тісний контакт. Це сприяє повнішому протіканню хімічної реакції розкладання складу з високою дисперсністю ПХК і тому критичний діаметр детонації такого складу мінімальний.

Враховуючи низьку пористість такого складу, швидкість детонації зразка з високодисперсним ПХК буде нижча, ніж у зразка з великими частками ПХК. Великі частки ПХК не забезпечують тісного контакту між собою і з каталізатором, тому каталізатор не повною мірою забезпечує повноту хімічної реакції розкладання складу і тому критичний діаметр детонації буде більше. Оскільки при цьому склад матиме підвищену пористість, наявні порожнечі можуть служити гарячими точками при вибуху, тому склад з великим ПХК має дещо підвищену швидкість детонації порівняно із складом на основі високодисперсного перхлорату калію.

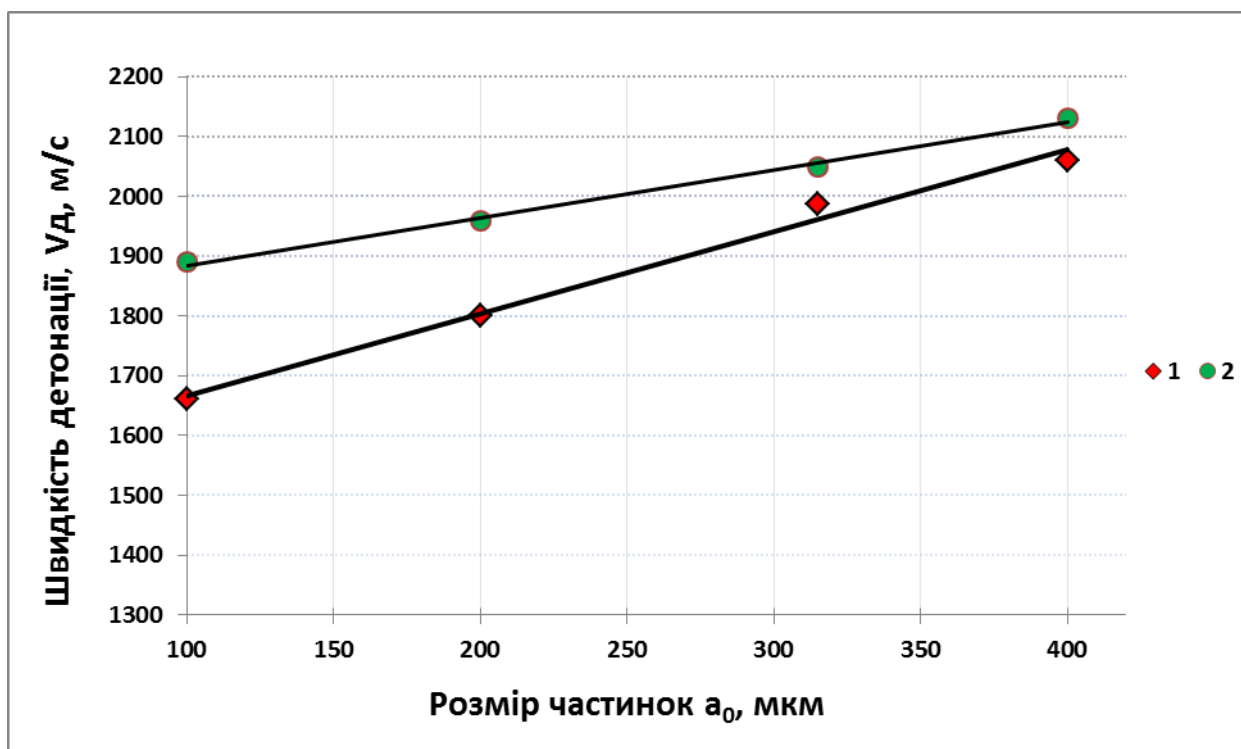


Рис. 5.3. Залежність швидкості детонації від розміру частинок перхлорату калію у складах з: 1 – нітрометаном, 2 – дизельним паливом

Залежності швидкості детонації від розміру частинок перхлорату калію у складах (рис. 5.3) описуються лінійними функціями:

$$V_{д1} = 1,373 \cdot a_0 + 1528,1 \quad (5.3)$$

$$V_{д2} = 0,7962 \cdot a_0 + 1805,0 \quad (5.4)$$

Обґрунтування вибору устаткування для отримання конденсованих систем на основі перхлорату калію. Після попередньої підготовки компонентів, а саме сушки, ПХК подрібнювали в кульовому млині з фарфоровими кулями впродовж 20 хвилин. Після цього перхлорат калію і оксид марганцю (IV) просіювання через сита при раніше встановлених параметрах, далі слідувало змішування компонентів.

Приготування піротехнічної суміші проводили в лабораторному змішувачі СРК- 3,5 ГОСТ 16013-84. Цей змішувач з Z-подібними лопатями (рис.5.4) – це дволопатева місильно-змішуюча універсальна машина, яка складається з камери змішувача, в якій горизонтально розташовані два ротори. Камера змішувача зроблена із сталі з твердосплавним покриттям, матеріал роторів – нержавіюча сталь.

Ротора обертаються в протилежних напрямках з різною швидкістю (фрикція), завдяки чому забезпечується не лише інтенсивне перемішування, але і гомогенізація навіть найв'язкіших матеріалів. Вивантаження робиться перекиданням камери.



Рис. 5.4. Камера змішувача СРК- 3,5 з Z-подібними лопатями

Технічні характеристики вживаного змішувача :

- Вільний об'єм камери змішувача, дм^3 4,65±0,03
- Об'єм суміші за один цикл, дм^3 :

найбільший	3,5
найменший	1,5
- Частота обертання роторів, об/хв:	
ведучого	50...200
веденого	45...180
- Фрикція	1,1
- Регулювання частоти обертання роторів і шнека	безступінчате
- Регулювання температури	ТЕНи або
теплоносій	
- Потужність електродвигунів, кВт, не більше	0,75
- Потужність ТЕНів, кВт	3,0
- Струм живлячої електромережі змінний трифазний з глухо заземленою нейтраллю:	
напруга, В	380/220
частота, Гц	50
- Габаритні розміри, мм:	
довжина	900
ширина	500
висота	900
- Маса, кг	210

У зв'язку з легкістю обслуговування, високою продуктивністю, а також якістю перемішування суміші, був обраний саме цей змішувач.

Для приготування гетерогенних конденсованих систем, в камеру змішувача апарату СРК-3,5 завантажували заздалегідь висушені, подрібнені, а також зважені компоненти в співвідношенні: ПХК - 94,5 %, оксид марганцю (IV) - 0,5 % у разі застосування дизельного палива в якості пального або ПХК - 89,5 %, оксид марганцю (IV) - 0,5 %, у разі застосування нітрометану в якості пального. На першій стадії тривалість перемішування склала 10 хвилин. Після цього додавали дизельне паливо (нітрометан) і перемішували ще 10 хвилин. Отримана суміш мала вигляд вологої порошкоподібної маси.

5.2. Технологія виготовлення циліндричних полімерних оболонок

Вибір полімерного матеріалу для циліндричних оболонок. Полімерна оболонка має бути герметична і зберігати цілісність і сухість розміщеного в ній заряду. Це може бути забезпечено у разі правильного підбору полімерного матеріалу і способу його переробки в позначений виріб. Поставлене завдання ускладнюється тим, що температурний діапазон застосування оболонок складає від мінус 30 °С (303,15 К) до плюс 50 °С (323,15 К). Крім того, обидва торці оболонки мають бути герметично закриті, а один кінець, оснащений фіксатором для з'єднання оболонок між собою і їх закріплення в необхідному місці шпуру. Полімерний матеріал повинен повністю перетворюватися при вибуху і не окислюватися при контакті із вживаною вибуховою речовиною.

В якості матеріалу оболонок розглядали різні полімери: поліетилен, поліаміди, полікарбонати і полістироли [122]. Поліаміди, полікарбонати і полістироли мають високу температуру плавлення (215 °С (489,15 К), 220–230 °С (493,15–503,15 К) і 240 °С (513,15 К) відповідно), що ускладнює їх переробку. Крім того, полікарбонати і полістироли недостатньо еластичні для застосування в оболонках для піротехнічних зарядів. Поліаміди містять у своєму складі азот, що ускладнює їх вибухове розкладання з повним окисленням в системі заряд-оболонка. Полікарбонати і полістироли мають у своєму складі бензолові кільця, що також знижує швидкість їх окислення і деструкції, що підвищує небезпеку для довкілля.

Поліетилен (ПЕ) $[-CH_2-CH_2-]_n$ є карболанцюговим вуглеводнем аліфатичного ряду. Термопластичний насичений полімер: твердий, безбарвний, жирний на дотик. Він легший, ніж вода, горить повільно синюватим полум'ям без кіптяви. ПЕ стійкий до дії води, не реагує з лугами будь-якої концентрації, з розчинами кислих і основних солей, з органічними і неорганічними кислотами, навіть з концентрованою сірчаною кислотою. При кімнатній температурі не розчиняється і не набрякає ні в одному з відомих розчинників. В умовах високого тиску відбувається деструкція і можливе розчинення в перегрітій до

180 °C (453,15 K) воді. З часом розкладається з утворенням подовжніх міжланцюгових зв'язків, що приводить до підвищення крихкості з невеликим збільшенням міцності. Нестабілізований поліетилен на повітрі схильний до термоокислювальної деструкції.

Існує три основні типи поліетиленів - високого тиску (ПЕВТ), низького тиску (ПЕНТ) і середнього тиску (ПЕСТ). Найбільше застосування знайшли ПЕВТ і ПЕНТ. Поліетилен високого тиску отримують при тиску 1000–3000 кг/см² і при температурі понад 180 °C (453,15 K). Ініціатором реакції служить кисень (радикальна полімеризація). Макромолекули поліетилену, отриманого цим способом, мають розгалужену будову, цим пояснюється його невисока щільність (менш щільна упаковка макромолекул). Полімеризацію ПЕНТ проводять в середовищі органічного розчинника при тиску близько 3 кг/см² і температурі нижче 80°C (353,15 K). Каталізаторами є металоорганічні комплекси (каталізатори Циглера-Натта). Процес отримання відбувається по іонному механізму.

Таблиця 5.2 - Фізико-хімічні і механічні показники ПЕВТ

№	Характеристики	Показники
1	Щільність, кг/м ³	910–930
2	Температура плавлення, °C (K)	106–110 (379,15–383,15)
3	Температура розм'якшення, °C (K)	70–80 (343,15–353,15)
4	Твердість по втискуванню кульки, 10 ⁴ Па	17,64–22,54
5	Модуль пружності при згинанні, МПа	88,2–127,4
6	Руйнівна напруга при згинанні, МПа	11–19
7	Руйнівна напруга при розтягуванні, МПа	10–16
8	Відносне подовження, %	500–600
9	Питомий об'ємний електричний опір, Ом·см	1×10^{16} – 1×10^{17}
10	Питомий поверхневий електричний опір, Ом	1×10^{15}

11	Температура крихкості, °С (К)	мінус 85–120 (188–393,15)
12	Водопоглинення за 30 діб, %	0,020
13	Температура крихкості після 500 година опромінення лампою ДРТ- 375, °С (К)	мінус 60–70 (213,15–343,15)

Фізико-хімічні і механічні характеристики вказаних полімерів приведені в таблицях 5.2 і 5.3.

Таблиця 5.3 – Фізико-хімічні і механічні показники ПЕНТ

№	Характеристики	Показники
1	Щільність, кг/м ³	940–960
2	Температура плавлення, °С (К)	125–135 (398,15–408,15)
3	Температура розм'якшення, °С (К)	80–100 (353,15–373,15)
4	Твердість по втискуванню кульки, 10 ⁴ Па	44,1–57,8
5	Модуль пружності при згинанні, МПа	588–833
6	Руйнівна напруга при згинанні, МПа	19,6–37,2
7	Руйнівна напруга при розтягуванні, МПа	18–30
8	Відносне подовження, %	200–800
9	Питомий об'ємний електричний опір, Ом·см	1×10^{16} – 1×10^{17}
10	Питомий поверхневий електричний опір, Ом	1×10^{14}
11	Температура крихкості, °С (К)	мінус 80–150 (193,15–423,15)
12	Температура крихкості після 500 годин опромінення лампою ДРТ-375, °С (К)	мінус 60 (213,15)

Попри те, що різні види поліетилену отримують з одного і того мономеру - етилену, вони є абсолютно різними матеріалами, відрізняючись один від одного не менше ніж від інших полімерів. Це пояснюється різними

геометричними формами макромолекул і різною здатністю до кристалізації. Різні молекули поліетилену складаються з різного числа молекул мономера. Тому і молекулярні маси різних молекул ПЕ різні. У галузі полімерних з'єднань молекулярна маса показує не масу кожної окремої молекули, а середню молекулярну масу. Молекулярна маса окремих молекул одного полімеру може значно відрізнятися від його середньої молекулярної маси. А середня молекулярна маса полімеру може істотно змінюватися залежно від умов його отримання, що в той же час міняє і властивості полімеру.

Для визначення пріоритетів при виготовленні оболонок досліджені два базові поліетилени основних типів: поліетилен високого тиску і поліетилен низького тиску для попереднього відробітку технології. Вказані матеріали є дешевими і відображають характерні властивості як аморфних (ПЕВТ 15803-020), так і кристалічних (ПЕНТ-273-83) полімерів. Це дозволило надалі при відпрацюванні технології підібрати полімер, що задовольняє заданим вимогам до якості оболонок.

Облаштування лінії екструзії по отриманню оболонок. Для виготовлення циліндричних оболонок полімерних матеріалів для низькошвидкісних зарядів піротехнічного типу за основу вибраний метод екструзії. Метод екструзії дає можливість отримувати циліндричні оболонки необхідного діаметру, товщини стінок і довжини. При цьому виготовлення оболонок різного діаметру і товщини можливо на одному і тому ж екструдері шляхом заміни голівки, що формує.

Основним устаткуванням для виготовлення полімерних оболонок (корпусів) є лінія екструзії. Лінія складається з екструдера одночервячного з формувальною голівкою екструзії 1, термостата U - 10, калібрувального пристрою 2, системи охолодження розплаву (кілець зрошування) 3, тягового пристрою з профільними валяннями 4 (рис. 5.5).

Екструдер одночервячний має шнек діаметром 32 мм, довжина робочої зони шнека складає 25 його діаметрів. Матеріальний циліндр шнека

обладнаний електронагрівальними зонами дозування і пластикації загальною потужністю 3 кВт. Термостат U - 10 використовується для термостатування калібрувального пристрою. Він має потужність нагрівача 1,6 кВт і продуктивність насоса 8 л/хв. голівка Екструзії також обладнана електронагрівними елементами потужністю 1,5 кВт. Загальна потужність лінії екструзії 9,6 кВт.

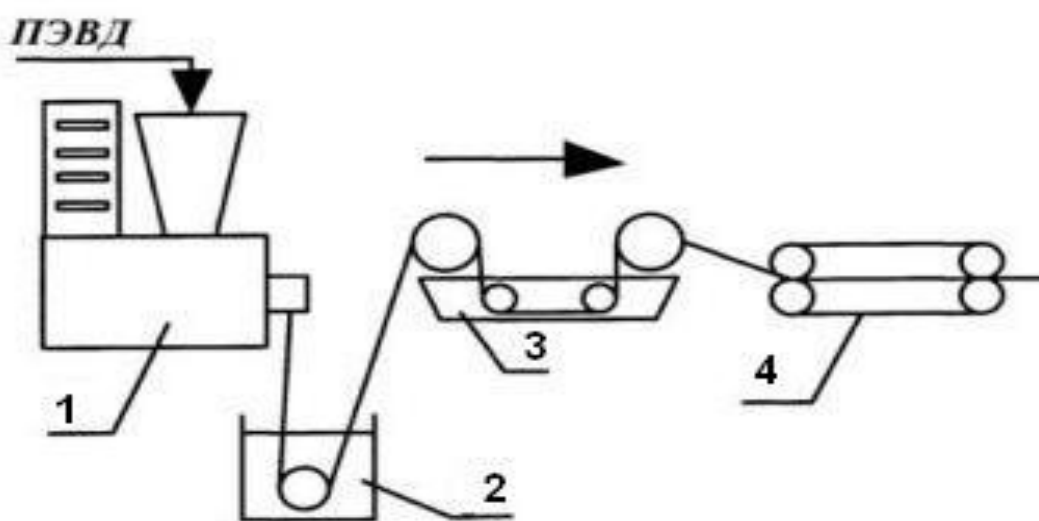


Рис. 5.5. Лінія екструзії для виготовлення полімерних трубок для зарядів місцевого виготовлення на основі ПХК

Велика увага при виготовленні циліндричної полімерної оболонки була приділена підбору голівки екструзії [123–127]. Розроблена голівка екструзії містить корпус з виконаним в ній циліндричним каналом, в якому встановлені шарнірно закріплені пластини з пристосуваннями для регулювання їх положення. Внутрішня частина формувального каналу покрита еластичним термостійким матеріалом. Це дозволяє стабілізувати тиск в передматричній зоні екструдера при зміні технологічних параметрів процесу в ході переробки різної полімерної сировини за рахунок автоматичної зміни прохідного перерізу формувального каналу.

Конструкція трубчастої голівки екструзії з регульованим профілем формувального каналу представлена на рис.5.6.

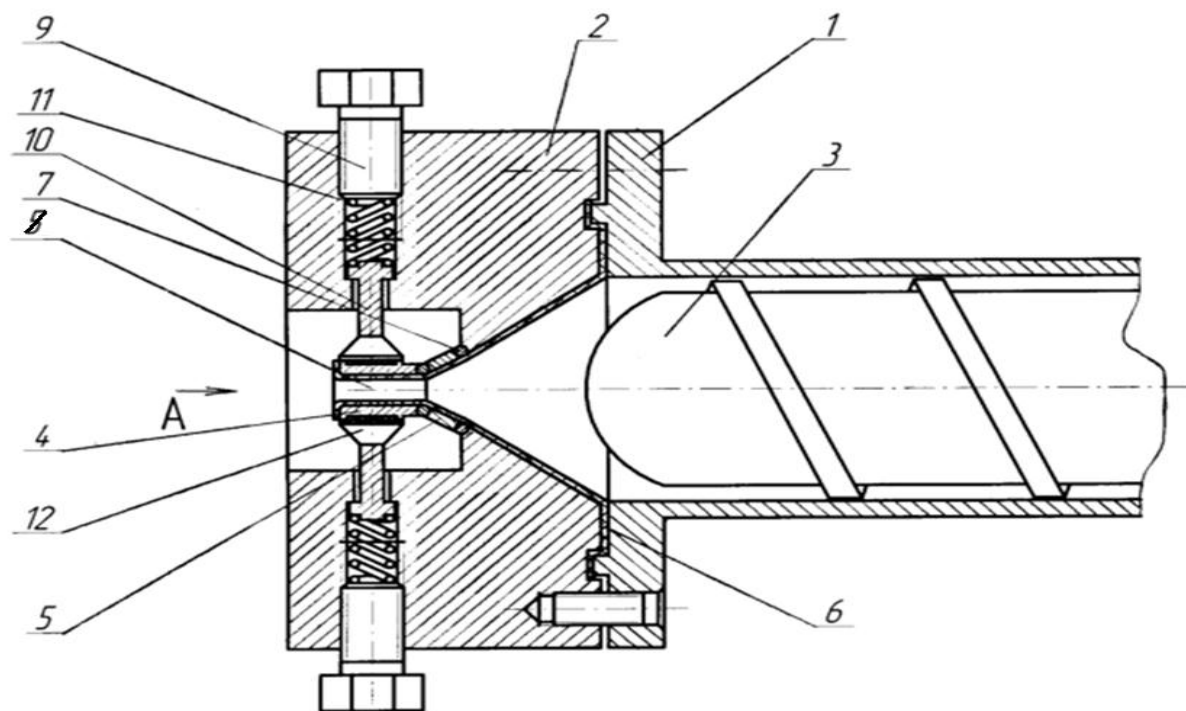


Рис. 5.6. Екструзійна циліндрична голівка з регульованим перерізом формувального каналу містить:

- корпус 2, з'єднаний з екструдером за допомогою фланцевого з'єднання 1;
- формуючий циліндричний канал 8;
- шарнірно закріплені формуючі пластини 4;
- проміжні пластини 5;
- прокладку 6;
- шарніри 7;
- пристрої регулювання тиску в передматричній зоні екструдера, що включають в себе болти 9, штоки 10, упори 12 і пружини 11, які впираються однією стороною в болт 9, а інший – в подушку штока 10.

Охолоджувальне облаштування екструдера типу кілець зрошування має діаметр трубки 5 мм і діаметр кілець 50 мм. Трубки кілець зрошування мають отвори діаметром 0,6 мм на відстані один від одного 10 мм. Охолоджувальний пристрій може переміщатися у напрямі екструдювання полімерної оболонки по штанзі, яка кріпиться на формувальному пристрої.

Відпрацювання технологічних режимів виготовлення полімерних оболонок і вибір їх конструкції. Для виготовлення тонкостінних пластмасових оболонок - труб з гальмівними крилами-фіксаторами для низькошвидкісних зарядів піротехнічного типу застосовували метод екструзії. Виготовлення полімерних оболонок для подовжених зарядів проводили на лабораторній лінії екструзії, подібній лінії виробництва електроізоляційних оболонок електричних дротів (див. рис. 4.2). Формувальна голівка виготовлена під діаметр не більше 25 мм і завтовшки стінок до 1 мм.

У бункер екструдера завантажується полімерний матеріал, в якості якого вибраний поліетилен високого тиску ПЕВТ- 15803-20. Під час обертання шнека здійснюється захоплення гранул полімерного матеріалу з бункера і переміщення його уздовж осі шнека. При переміщенні шнеком матеріал нагрівається за допомогою нагрівальних елементів, переходячи поступово у в'язко-текучий стан в зоні пластикації екструдера. У зоні дозування відбувається гомогенізація і нагрів полімеру до температури плавлення. Потім розплав потрапляє у формувальну голівку, де він набуває необхідної форми. З формувальної голівки розплав поступає в калібруючий пристрій, де відбувається фіксація необхідної форми і розміру трубки. Після цього трубка поступає в охолоджувальний пристрій, де здійснюється остаточне охолодження трубки і закріплення її форми. Для регулювання товщини стінок трубки застосовують пристрій, що тягне. Охолоджена трубка спрямовується в облаштування різання для розрізання на відрізки необхідної довжини.

Для зменшення витрат води і можливості регулювання температури калібруючого пристрою використовується термостат, який дає можливість підбирати режими охолодження і фіксації форми пластмаси, тим самим не допускаючи усадкових процесів, які можуть привести до викривлення отриманої трубки.

Розрізані по розмірах трубки поступають на операцію формування днища трубки. Виготовлення днища здійснюється з гранульованого поліетилену, необхідну кількість якого засипають в металеву склянку. Склянка з

поліетиленом нагрівається за допомогою електричного нагрівального пристрою. Регулювання температури здійснюється за допомогою лабораторного трансформатора. Після приведення полімеру у в'язкий стан в склянку вставляється пластикова трубка, надіта на спеціальний пуансон. Після витримки трубки не менше 10 секунд в цьому положенні, здійснюється пресування, а потім роблять охолодження склянки. Потім трубку з днищем знімають із склянки і пуансона.

Оболонки і сполучні поліетиленові муфти виготовляли з поліетилену високого тиску марки ПЕВТ 15803-020 ГОСТ 16337-77 при наступних параметрах:

- температура зони дозування – 175 °С (448,15 K);
- температура зони пластикації – 140 °С (413,15 K);
- температура формувального пристрою – 180 °С (453,15 K);
- температура води для термостатування калібруючого пристрою – 50 °С (323,15 K);
- швидкість отримання трубки – 0,5 м/хв;
- температура розплаву для формування дна – 200 °С (473,15 K);
- температура води для приведення трубки в еластичний стан при виготовленні сполучної муфти – 80 °С (353,15 K);

Оболонки мали наступні геометричні розміри:

- зовнішній діаметр 22 мм при товщині стінки 0,8 мм;
- довжину 500 мм.

Наступним етапом виготовлення полімерних оболонок зарядів є формування дна трубки. Операція формування дна трубки розпочинається з плавлення полімеру в спеціальній матриці, яку нагрівають до необхідної температури. Потім трубку-оболонку необхідної довжини надівають на пуансон так, щоб він не доходив до її краю на 3–4 мм. Потім пуансон опускають в матрицю, притискають і витримують в такому положенні деякий

час. Потім матрицю з пуансоном охолоджують і здійснюють витягання готового виробу з пуансона.

Для виготовлення сполучних муфт використали трубки того ж діаметру, що і для корпусу заряду. Для того, щоб сполучна муфта надівалася на трубку, дещо збільшували діаметр трубки. Збільшення діаметру трубки здійснювали за допомогою спеціальної насадки, на яку надівали трубку, заздалегідь розігріту до еластичного стану у ванні з гарячою водою. Після цього трубку з насадкою знову поміщали у ванну з гарячою водою для зниження релаксаційних процесів. На місці розміщення кружка, який не дасть висипатися вибуховому складу, формується борт за допомогою обтискового пристрою. Оперення для муфти нарізуються за допомогою спеціального пристрою. Потім вирубуються кружки з листового поліетилену, які вставляються в корпус сполучної муфти.

Основними параметрами, які необхідно визначати при виготовленні сполучної муфти, є температура води у ванні і мінімальний час витримки трубки у воді для приведення її в еластичний стан. В ході відпрацювання технології виготовлення сполучних муфт встановили, що оптимальна температура води у ванні складає 80–85 °С (383,15–385,15 К), а час витримки трубки у воді для насадження на трубку 20 с. Час витримки трубки на насадці у воді для подальшого формування борту приблизно 1 хвилина.

Після виготовлення необхідних інструментів було напрацьовано невелику кількість трубок з поліетилену високого тиску. Виготовлені дослідні зразки поліетиленових труб з внутрішнім діаметром 27 мм, з товщиною стінки 1,1 мм, завдовжки 450 мм із стикувальними і фіксувальними елементами. Технологія дозволяє робити труби будь-якої необхідної довжини. Крім того, стикувальні елементи дозволяють нарощувати труби для отримання потрібної довжини, а фіксувальні елементи дозволяють фіксувати труби в необхідному місці шпуру залежно від тріщинуватості гірського блоку.

Випробування показали, що К-труби виготовлені з ПЕВТ 15803-020 методом екструзії є дієздатними, надійно захищають заряд від вологого

середовища, не порушують цілісності при транспортуванні, витримують попадання прямих сонячних променів.

5.3. Технологічний процес спорядження зарядів на основі розробленої гетерогенної системи

Виготовлення подовжених зарядів проводили в лабораторних умовах. Отриману суміш вручну через воронку засинали в підготовлені поліетиленові оболонки на лабораторному столі. Маса суміші в оболонці залежить від довжини заряду, що виготовляється. Суміш в оболонці при патрунуванні постійно струшували для рівномірного заповнення. При необхідності проводили ущільнення суміші в оболонці за допомогою дерев'яного пуансона. Насипна щільність суміші склала $0,99 - 1,02 \text{ г/см}^3$. Заряд з сумішшю закривали сполучною поліетиленовою муфтою. Технологічна схема виготовлення подовжених зарядів представлена на рисунку 5.7.

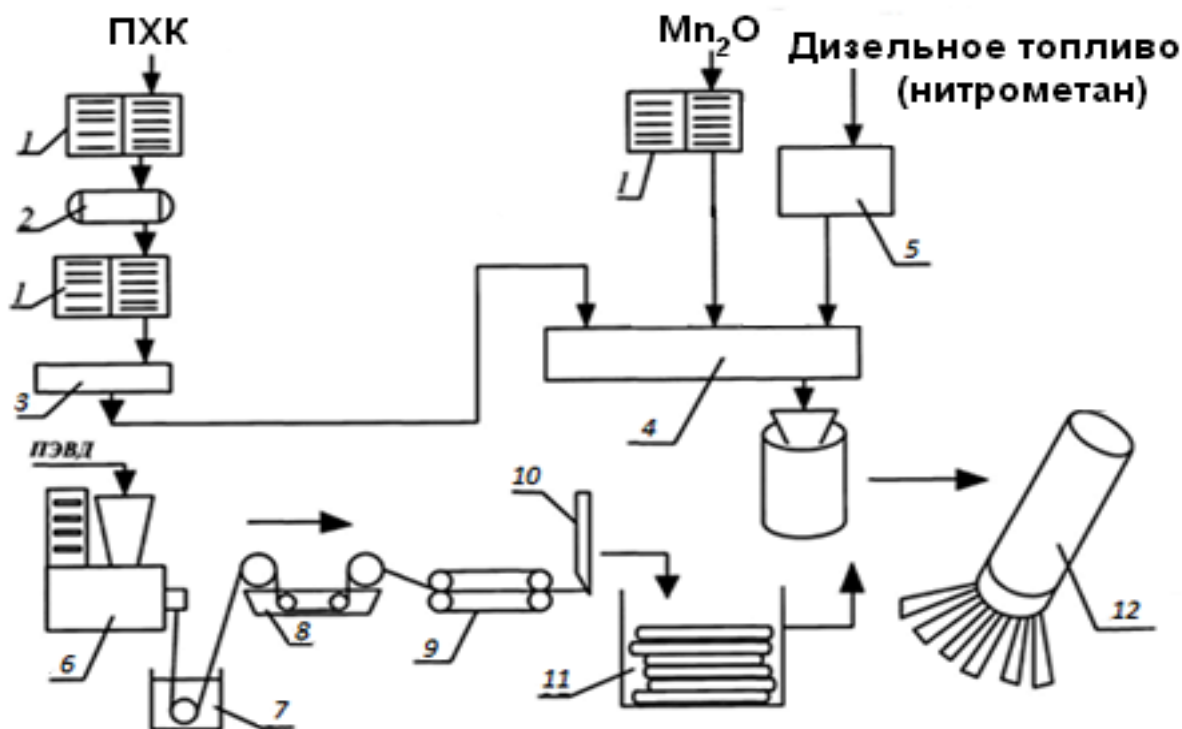


Рис. 5.7. Технологічна схема виготовлення зарядів:

1 – сушарка;

- 2 – кульовий млин;
- 3 – сита;
- 4 – змішувач;
- 5 – місткість для дизельного палива (нітрометану);
- 6 – екструдер одночервячний з формувальною трубною голівкою;
- 7 – калібрувальний пристрій;
- 8 – система охолодження;
- 9 – тяговий пристрій з профільними валяннями;
- 10 – облаштування різання;
- 11 – накопичувач трубок;
- 12 – подовжений заряд

Зовнішній вигляд розроблених подовжених зарядів представлений на рис.5.8.



Рис. 5.8. Подовжені заряди для відбивання блочного каменю

5.4. Технологія виготовлення зарядів на місцях проведення вибухових робіт

Раніше описаний спосіб виготовлення вибухового складу з невибухових матеріалів для відбивання блочного декоративного каменю шляхом змішування перхлорату калію з каталізаторами розкладання оксидів металів, а в якості пального - дизельне паливо (нітрометан) [128, 129]. Невибухові матеріали - перхлорат калію з каталізаторами розкладання і дизельне паливо (ДТ) змішують на підприємстві і споряджають в пластикові трубки, кінці яких

герметично закривають пробками. Такі трубчасті заряди з вибуховою сумішшю перевозять на місця проведення вибухових робіт. Перевезення вибухових зарядів вимагає спеціального транспорту, узгодження маршруту з органами ДАІ і охорони небезпечного вибухового вантажу. Зазвичай заряди завозять в кількості, яка забезпечує довгострокове виконання вибухових робіт. А оскільки вибухові заряди необхідно зберігати, для цього необхідно мати складські приміщення, що охороняються.

Як альтернативний варіант вибуховий склад з невибухових компонентів (перхлорат калію, двоокис марганцю і дизельне паливо або нітрометан) пропонується виготовляти безпосередньо на місці проведення вибухових робіт, тобто на прикар'єрному пункті [130]. Невибухові матеріали тільки після змішування утворюють суміш з вибуховими характеристиками. Це дозволяє виключити перевезення вибухових сумішей від підприємства-виробника спеціальним транспортом по території країни, що пов'язано з безпекою для населення і зменшити кількість складських приміщень, що охороняються.

Поставлене завдання вирішується тим, що на підприємстві виготовляють пластикові трубки, заповнюють їх підготовленим перхлоратом калію з каталізаторами розкладання і герметично закривають пробками.

Виготовлення вибухових зарядів складається з чотирьох основних стадій: 1) підготовка компонентів: сушка, подрібнення, просіювання; 2) змішування компонентів в порошкоподібному виді; 3) виготовлення полімерних оболонок; 4) виготовлення і спорядження подовжених трубчастих зарядів.

Стадії 1-3 проводяться на підприємстві і тільки 4-а, що включає дозування дизельного палива (нітрометану) і остаточне спорядження вибухових зарядів відбувається безпосередньо на місцях проведення вибухових робіт.

Оскільки трубки заповнені невибуховим матеріалом, їх відправляють на кар'єри звичайним автомобільним або залізничним транспортом, де вони можуть зберігатися в звичайних матеріальних складах. Горючі компоненти – дизельне паливо або нітрометан підприємства закуповують на місцевих заводах або АЗС.

Виготовлення вибухових зарядів виконується на місцях проведення вибухових робіт шляхом заливки необхідної кількості горючого компонента в пластикові трубки, заповнені сумішшю ПХК з каталізатором розкладання. Для цього відкривають пробку і заливають розраховану кількість горючого компонента.

З метою експериментальної перевірки описуваного способу були виготовлені поліетиленові трубки діаметром 20 мм і завдовжки 400 мм. Також виготовлені поліетиленові пробки-заглушки для герметизації трубок. ПХК сушили в термошафі при температурі 85 ± 5 °C ($358,5 \pm 5$ K) до вмісту води не більше 0,2 %. Потім ПХК подрібнювали в кульовому млині і просіювали через сито з діаметром отворів 400 мкм. Оксид марганцю (IV) протирали через сито з діаметром отворів 100 мкм. Компоненти вибухового складу змішували в лабораторному змішувачі з Z-подібними лопатями. Спочатку завантажували перхлорат калію, потім додавали каталізатор оксид марганцю і перемішували впродовж 10 хвилин. Приготовану суміш засипали в поліетиленові трубки і закривали пробками.

Підготовлені поліетиленові трубки з перхлоратом калію і каталізатором розкладання і окремо дизельне паливо в каністрі перевозили на випробувальний майданчик для отримання вибухової суміші і визначення вибухових характеристик. Для змішування компонентів брали поліетиленовий циліндр з ПХК, ставили вертикально і відкривши з одного боку пробку заливали розрахункову кількість дизельного палива. У одному циліндрі міститься 120 г ПХК з каталізатором, для отримання вибухової суміші ПХК: дизельне паливо в співвідношенні 88:12 необхідно додати 19 мл дизельного палива. Рівномірний розподіл дизельного палива в суміші спостерігається до концентрації 14–15%, при підвищенні концентрації відбувається стікання палива. Встановлено, що для повного просочення ПХК дизельним паливом в трубці діаметром 20 мм і заввишки 400 мм потрібна витримка до 50 хвилин. Спосіб виготовлення вибухової суміші на місцях проведення вибухових робіт

не вимагає витрат на додаткове дороге устаткування: досить мати мірні склянки або циліндри.

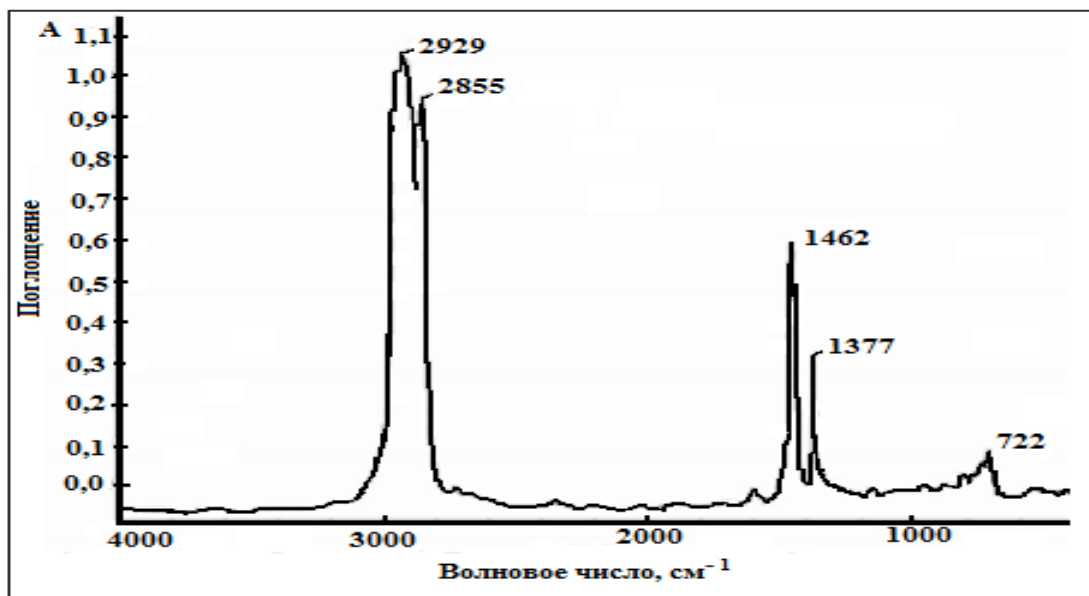
Для перевірки якості виготовлення вибухової суміші на місцях проведення вибухових робіт, визначали швидкість детонації по методу Дотриша. Ініціацію вибухового заряду проводили за допомогою електродетонатора ЕД- 8. Провели три паралельні випробування. У Всіх випадках вибуховий склад детонував надійно, швидкість детонації склала 1830 м/с. Це дозволило зробити висновок, що спосіб виготовлення зарядів на місцях проведення вибухових робіт працездатний.

Також для дослідження рівномірного розподілу горючого компонента по всьому об'єму заряду був проведений якісний і кількісний аналіз компонентів досліджуваної промислової вибухової речовини шляхом застосування інфрачервоної спектроскопії на основі перетворення Фур'є (ІСПФ).

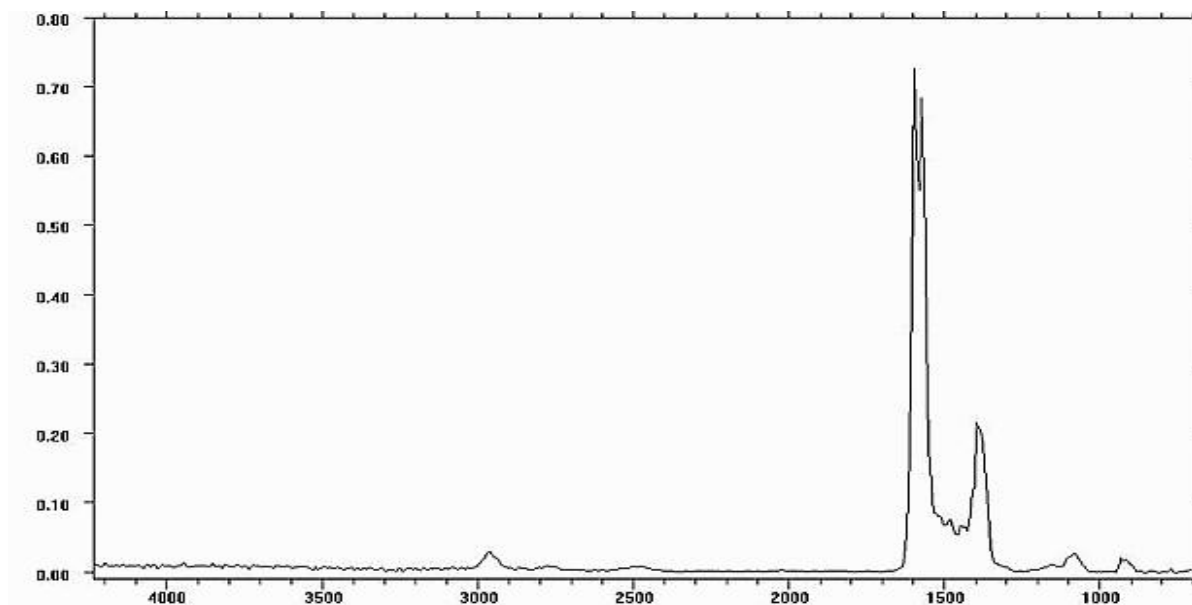
Для цього спочатку були розглянуті ІЧ спектри горючих компонентів: дизельного палива і нітрометану, які відносяться до класу алканів і нітросполук відповідно. Схематичні зображення характеристичних ділянок спектрів цих з'єднань представлені на рис. 5.8 [131, 132]. ІЧ спектр є графіком залежності поглинання або пропускання ($y\%$) від частоти (хвильового числа) ν (cm^{-1}).

З рис.5.9 а) видно, що ІЧ спектри алканів характеризуються появою смуг поглинання, обумовлених зв'язками С-С і С-Н (CH_3 3000–2800 cm^{-1} , CH_2 1400–1300 cm^{-1} , С-Н ~ 700 cm^{-1}).

З рисунка 5.9 б) видно, що з'єднання, що мають нітрогрупу, мають дві сильні смуги поглинання в інтервалі 1650–1500 cm^{-1} і 1390–1250 cm^{-1} , а також смуга змінної інтенсивності в інтервалі 920–830 cm^{-1} . Відомо, що нітрометан поглинає при 1580 і 1375 cm^{-1} [133].



а)



б)

Рис. 5.9. ІЧ спектри: а) дизельного палива; б) нітрометану

Для проведення дослідження по рівномірному розподілу горючого компонента були підготовлені трубки з перхлоратом калію за раніше описаною технологією, потім в них додавали розрахункову кількість дизельного палива або нітрометану в співвідношеннях 95:5 і 90:10 відповідно. Після просочення матеріалу відібрано по три зразки на різній висоті трубки (згори, в центрі, внизу) і проведено якісне і кількісне дослідження на основі ІСПФ. Отримані спектрограми виявилися ідентичними по якісному і кількісному складу.

Результати ІСПФ, отримані за допомогою приладу Cary 630 FTIR, для зразка ПХК без горючих компонентів, представлені на рис. 5.10.

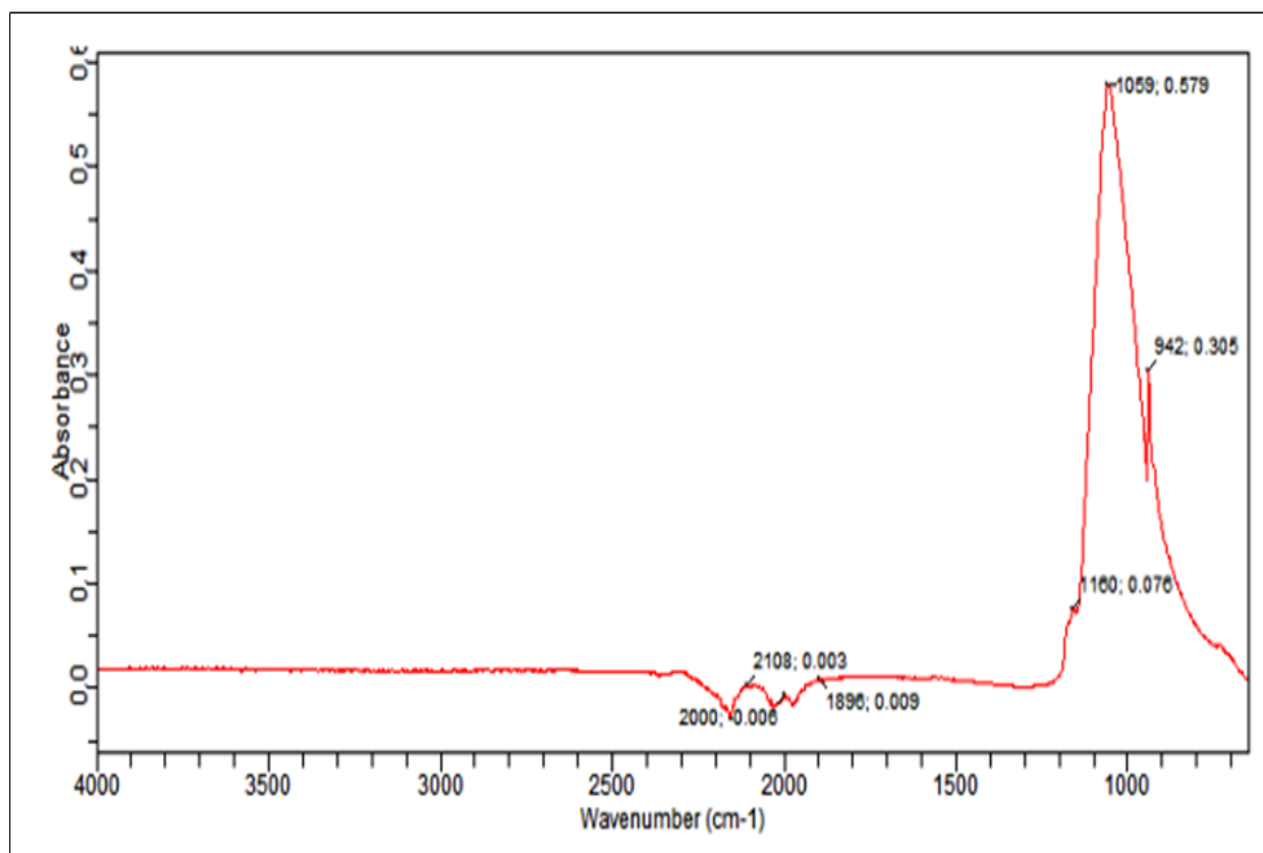


Рис. 5.10. ІЧ спектр перхлорату калію

З рис. 5.10 видно, що ПХК має одну сильну широку смугу поглинання в інтервалі $1160\text{--}1059\text{ cm}^{-1}$ і одну змінну смугу при 942 cm^{-1} , відповідають аніону ClO_4^- [133]. Наявність слабких смуг в інтервалі $2000\text{--}1896\text{ cm}^{-1}$ пояснюється тим, що початковий перхлорат калію є технічним продуктом, тому не виключена наявність невеликої кількості домішок, таких як іони хлориду Cl^- і сульфату SO_4^{2-} .

Результати ІСПФ, отримані для зразка ПХК з дизельним паливом в якості горючого компонента в співвідношенні 95:5, представлені на рис. 5.11.

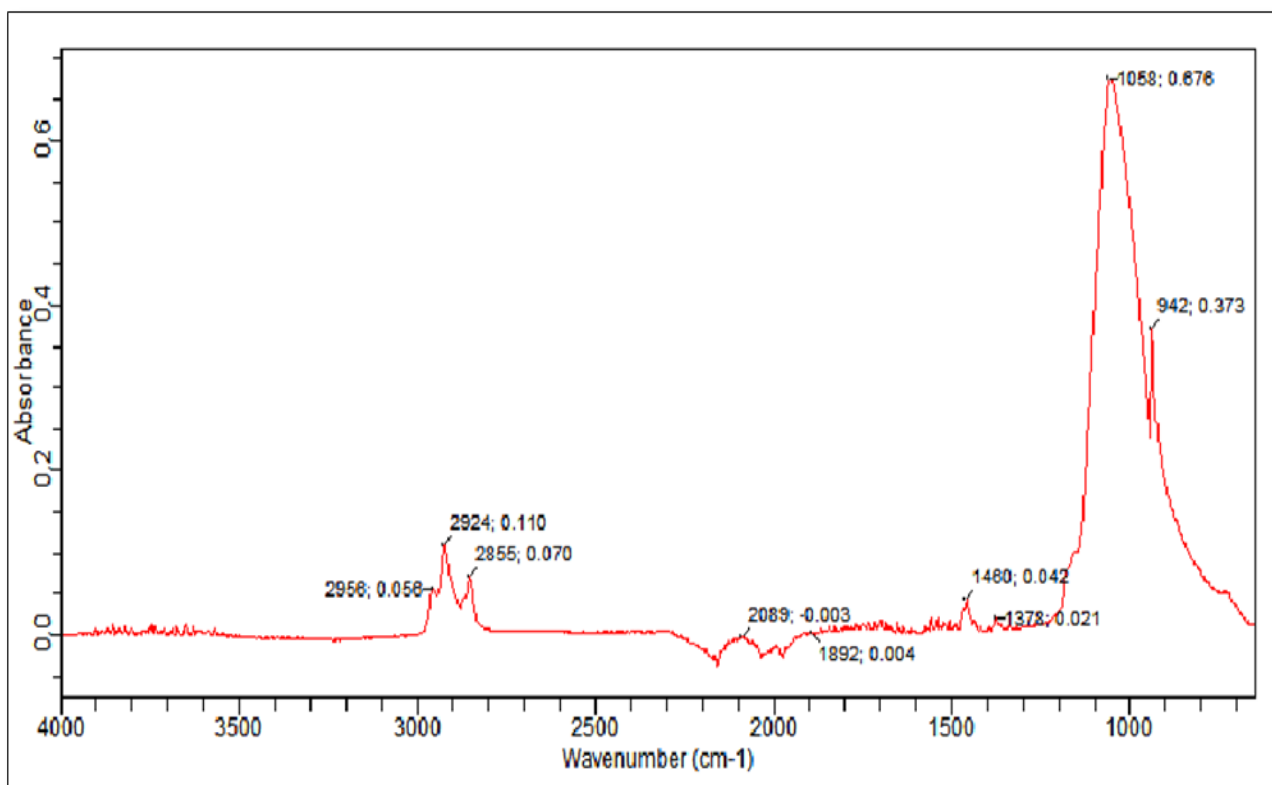


Рис.5.11. ІЧ спектр суміші перхлорату калію з дизельним паливом

З рис. 5.11 видно, що окрім смуг поглинання, властивих перхлорату калію, з'явилися смуги, які є характерними для дизельного палива. Зразок має дві смуги поглинання середньої інтенсивності при $2986\text{--}2924\text{ см}^{-1}$ і $2870\text{--}2845\text{ см}^{-1}$, які відповідають валентному антисиметричному коливанню структурного фрагмента CH_3 . Смуги поглинання слабкої інтенсивності в інтервалі $1480\text{--}1378\text{ см}^{-1}$ відповідають деформаційному коливанню структурного фрагмента CH_2 .

В процесі дослідження визначені ІК спектри 3 зразків ПХК з дизельним паливом. По площі піків судили про кількісний склад компонентів. Зроблений висновок, що зразки є ідентичними [134]. Погрішність вимірів 2 %.

Далі розглядали зразки перхлорату калію з нітрометаном в якості горючого компонента. Результати інфрачервоної спектроскопії представлені на рис. 5.12.

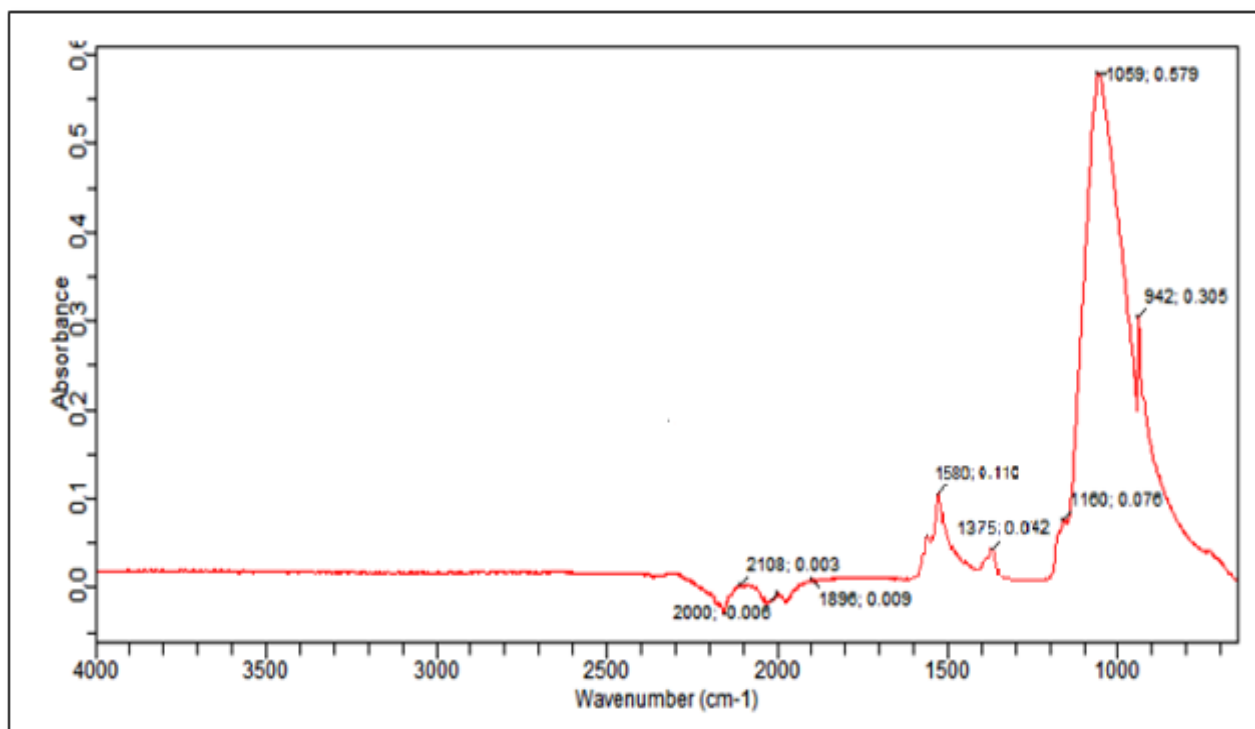


Рис. 5.12. ІЧ спектр суміші перхлорату калію з нітрометаном

З рисунка 5.12 видно, що окрім смуг поглинання, властивих перхлорату калію, з'явилися смуги, які є характерними для нітрометану. Зразок поглинає при 1580 і 1375 cm^{-1} , що відповідає повною мірою нітрометану.

В процесі дослідження визначені ІЧ спектри 3 зразків ПХК з нітрометаном. По площі піків судили про кількісний склад компонентів. Зроблений висновок, що зразки є ідентичними. Погрішність вимірів 2 %.

Крім того визначено, що оптимальний вміст горючих компонентів: дизельного палива (ДТ) складає 5-6 %, нітрометану – 10 %, при цьому зберігається фізична стабільність складу без стікання пального вниз заряду. Збільшення вмісту пального у разі дизельного палива до 10–12% дещо знижує його фізичну стабільність і не призводить до зниження критичного діаметру детонації і збільшення швидкості детонації. Критичний діаметр детонації зразка з 10% дизпалива залишався на рівні зразка з 5% ДТ – 19-20 мм, швидкість детонації при цьому теж збереглася на відмітці 2,0 км/с.

Аналогічна ситуація простежується і з нітрометаном. Збільшення кількості горючого компонента не призводить до поліпшення вибухових характеристик, проте знижує фізичну стабільність, що є недоцільним.

Також було встановлено, що для повного просочення ПХК дизельним паливом (нітрометаном) в трубці діаметром 20 мм і заввишки 400 мм необхідно витримка до 15-20 хв. Після витримки цього часу трубчасті заряди готові для використання для відбивання блокового каменю.

Для дозування компонентів в поліетиленову оболонку застосовували ручний шнековий змішувач MUNSCH MAK - 32 (рис.5.13).



Рис. 5.13. Ручний шнековий змішувач MUNSCH MAK-32

Насадка цього змішувача обертається на 360° разом з соплом гарячого повітря вбудованим термофеном. Максимальна продуктивність складає 35 кг/год, що є достатнім для приготування зарядів на місці проведення вибухових робіт. Живлення цього приладу складає: 220 В, 50 Гц. Довжина екструдера складає 570 мм. Встановлена потужність екструдера – 3 300 Вт

Отже, дозування компонентів в оболонки на місцях проведення вибухових робіт при використанні ручного шнекового змішувача MUNSCH

МАК-32 є не трудомістким, завдяки середній продуктивності вживаного устаткування і не вимагає витрат великої кількості часу і енергії.

Проведені контрольні випробування низько енергетичних зарядів кар'єрного виготовлення в порівнянні з використанням димного порошу. Випробування проводили на території ТОВ «Буропідривник» м. Івано-Франківськ за стандартними методиками.

Для проведення експерименту (рис.5.14) в умовах кар'єру вибрали:

- метод вибухових робіт – шпурові заряди;
- висота уступу $H_y = 6$ м; розміщення шпурів вертикальне;
- діаметр пробурюваного шпура $D_{шп} = 42$ мм для димного порошу та $D_{шп} = 32$ мм для низькоенергетичних зарядів;
- спосіб підривання електровогневий, за допомогою електродетонаторів ЕД – 8Ж;
- розміри моноліту $6 \times 2 \times 3$ м.

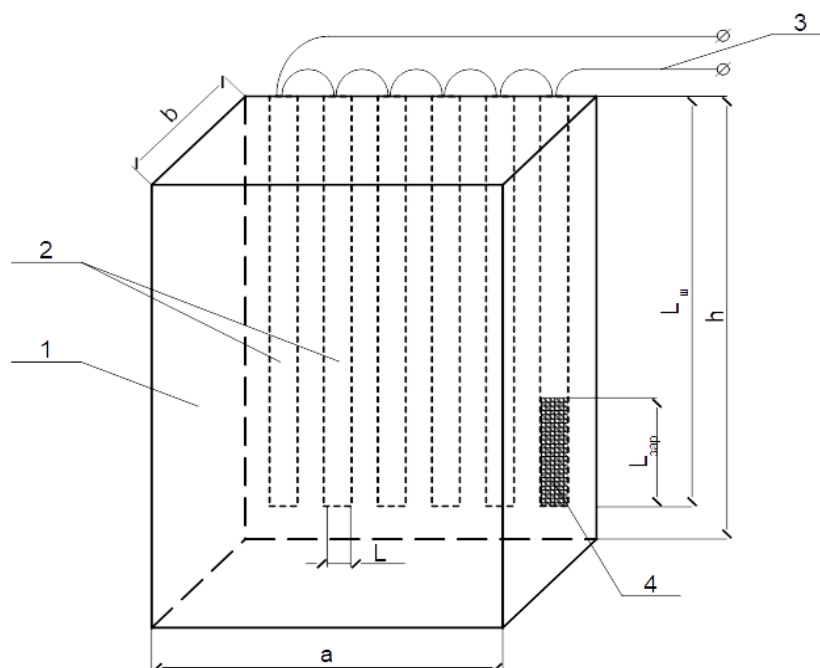


Рис. 5.14. Схема відокремлення блоку від масиву: 1 – моноліт, 2 – шпур, 3 – магістраль, 4 – заряд.

Результати розрахункових експлуатаційних параметрів відбивання блокового каменю за допомогою розроблених низькоенергетичних зарядів та димного порошу, підтверджених експериментами, наведені в табл. 5.4.

Таблиця 5.4 – Параметри відбивання блокового каменю

№	Використаний заряд	Довжина шпура, м	Діаметр шпура, м	Вага суміші на шпур, кг	Відстань між шпурами, м	Витрати порошу на моноліт, кг	Кількість шпурів, шт
1	Димний порох	5,7	0,42	1,2	0,5	7,2	6
2	Розроблені заряди (ПХК+ДТ+MnO ₂)	4,0	0,32	1,3	0,6	6,5	5

5.5. Економічна ефективність отримання низькошвидкісних зарядів на основі розробленої гетерогенної системи

За попередніми розрахунками, склад гетерогенної системи для низькошвидкісних зарядів складається з 89,5 % окисника - перхлорату калію, 10 % пального - нітрометану і 0,5 % каталізатора розкладання - оксиду марганцю (IV).

Заряди піротехнічного типу можуть виготовлятися різного діаметра і довжини. Встановлено, що для виготовлення одного заряду завдовжки 500 мм і діаметром 20 мм (виходячи з критичного діаметру детонації цього складу) потрібні 200 г вибухового складу і 150 г ПЕВТ для виготовлення оболонки заряду у вигляді трубки з фіксатором.

Вартість сировини, що витрачається на виготовлення низькошвидкісних зарядів у кількості 1000 шт., представлена в таблиці 5.5.

Таблиця 5.5 - Рецептурна вартість низькошвидкісних зарядів

№ з/п	Найменування сировини	Витрата, кг	Ціна, грн/кг	Сума, грн/1000 шт. зарядів
1	ПХК	179	100	17 900
2	Оксид марганцю (IV)	1	53	53
3	Нітрометан	20	900	18 000
4	ПЕВТ	100	29	2 900
Всього:				38 853

У технологічному процесі отримання низькошвидкісних зарядів передбачена можливість заміни нітрометану на дизельне паливо, що приведе до зниження рецептурної вартості. В цьому випадку, склад гетерогенної системи для низькошвидкісних зарядів складається з 94,5 % перхлорату калію, 5 % дизельного палива і 0,5 % оксиду марганцю (IV).

Результати розрахунку рецептурною вартості в даному випадку представлені в таблиці 5.6.

Таблиця 5.6 – Рецептурна вартість низькошвидкісних зарядів

№ з/п	Найменування сировини	Витрата, кг	Ціна, грн/кг	Сума, грн/1000 шт. зарядів
1	ПХК	189	100	18 900
2	Оксид марганцю (IV)	1	53	53
3	Дизельне паливо	10	15	150
4	ПЕВТ	100	29	2 900
Всього:				22 003

Таким чином, витрати на сировину при отриманні 1000 шт. низькошвидкісних зарядів на основі перхлорату калію складуть приблизно 22 003 грн.

Ініціація зарядів здійснюється за допомогою детонуючого шнура з навішуванням вибухової речовини 10-12г на погонний метр або електродетонатором ЕД-8, який контактує з кожним трубчастим зарядом в шпурі.

Перевагами трубчастих зарядів є:

- простота заряджання;
- відсутність розсипу вибухової речовини;
- легкість регулювання кількості ВР в шпурі;
- можливість просторового розміщення зарядів;
- наявність повітряного простору між зарядом і стінками шпуру знижує піковий тиск при детонації, що сприяє зменшенню тріщин у відокремлюваному блоці;
- використання ДШ або електродетонатору дає можливість ініціювати трубчасті заряди, що знаходяться в шпурі, практично одночасно, що забезпечує практично рівне навантаження тиску вибуху по усій довжині заряду;
- відсутність контакту обслуговуючого персоналу з вибуховою речовиною;
- зменшення витрати ВР порівняно з насипним зарядом;
- зниження кількості викидів шкідливих газів в атмосферу внаслідок малого об'єму;
- надійність спрацьовування зарядів від штатних засобів ініціації;
- приготування вибухових зарядів підривання на основі невибухових компонентів безпосередньо на місці виконання вибухових робіт.

Виходячи з наведених вище переваг і дослідів, проведених зарубіжними вченими, а також підвищенням попиту на продукцію, яка виготовляється з блочного каменю, в Україні запропонована розробка вітчизняної конструкції подовжених зарядів кар'єрного виробництва (типу К-труб).

Висновки по розділу 5

1. Встановлений вплив дисперсності початкових компонентів на експлуатаційні характеристики вибухового складу. Визначено, що дисперсність початкового перхлорату калію і каталізатора розкладання повинна складати 100 мкм. Ретельне перемішування високодисперсних ПХК і оксиду марганцю (IV) забезпечує хороший контакт між ними і повноту хімічної реакції розкладання ПХК. Горючий компонент дизельне паливо повністю вбирається компонентами, забезпечуючи їх тісний контакт. Це сприяє повнішому протіканню хімічної реакції розкладання складу з високою дисперсністю ПХК і тому критичний діаметр детонації такого складу мінімальний.

2. На підставі проведених досліджень запропонована технологічна схема виготовлення гетерогенних конденсованих систем на основі перхлорату калію з паралельним виготовленням оболонок у вигляді трубок, а також безпосередньо спорядження подовжених зарядів.

3. Відпрацьована технологія виготовлення зарядів на місцях проведення вибухових робіт. Це дозволяє виключити перевезення вибухових складів від підприємства-виробника спеціальним транспортом по території країни, що пов'язано з безпекою для населення і зменшити кількість складських приміщень, що охороняються. Для перевірки якості виготовлення вибухової суміші на місцях проведення вибухових робіт, визначали швидкість детонації по методу Дотриша. У усіх випадках вибуховий склад детонував надійно, швидкість детонації склала 1830 м/с. Застосування методу ІСПФ дозволило зробити висновок, що розподіл горючого компонента по висоті заряду є рівномірним. Це дозволило зробити висновок, що спосіб виготовлення зарядів на місцях проведення вибухових робіт працездатний.

ВИСНОВКИ

Дисертація є завершеною науково-дослідною роботою, в якій представлено нове рішення актуальної науково-практичної задачі наукового обґрунтування та розробки безпечних та доступних для місцевого виготовлення засобів ощадливого видобутку монолітів декоративного каменю відкритим способом, що базується на створенні рецептури і технології виготовлення низькоенергетичних гетерогенних систем на основі перхлорату калію шляхом встановлення закономірностей їх термічного розкладання в присутності каталізаторів, а також виготовлення шпурових зарядів на їх основі безпосередньо в умовах гірничого підприємства.

1. Обґрунтовано необхідність введення до складу суміші додаткових компонентів – каталізаторів термічного розкладання ПХК. Досліджено вплив каталізаторів - оксидів металів на зниження температури розкладання ПХК і зниження енергії активації процесу його розкладання, що забезпечило надійну роботу сумішей від штатного засобу ініціювання - електродетонатора ЕД-8. Встановлено раціональний вміст каталізатора в кількості 0,5%.

2. На підставі розрахунків енергетичних і вибухових характеристик запропоновано рецептури гетерогенних конденсованих систем на основі перхлорату калію із співвідношенням компонентів: 94,5 % перхлорату калію, 5 % дизельного палива і 0,5 % оксиду марганцю (IV) в першому варіанті та 89,5 % перхлорату калію, 10 % нітрометану і 0,5 % оксиду марганцю (IV) – у другому варіанті.

3. Досліджено кінетику розкладання сумішей на основі перхлорату калію з каталізаторами розкладання. Визначено, що каталізатори, знижуючи енергію активації процесу термічного розкладання ПХК вдвічі, поліпшують вибухові характеристики розроблюваної вибухової суміші, тобто підвищують надійність спрацювання вибухових сумішей від штатних засобів ініціювання.

4. На підставі якісного і кількісного аналізу газоутворення при вибуху, визначено, що токсичні гази типу NO_2 , CO і Cl_2 присутні в кількості до 0,13

моль/кг, внаслідок чого розроблені суміші є безпечними для навколишнього середовища, а також для працівників на кар'єрах.

5. Досліджено вплив дисперсності компонентів суміші ПХК з каталізаторами розкладання і горючими компонентами на критичний діаметр детонації - при розмірі частинок ПХК 100 мкм критичний діаметр досліджених зразків складає 5 мм, а при збільшенні розміру частинок до 400 мкм значення критичного діаметра зростає до 20 мм, що можна пояснити кращою гомогенізацією дрібнодисперсного складу, яка призводить до збільшення насипної щільності.

6. Розроблено технологічну схему виготовлення гетерогенних конденсованих систем на основі перхлорату калію та оболонок у вигляді трубок. Доведено можливість регулювання швидкості детонації за рахунок зміни дисперсності перхлорату калію; залежність швидкості детонації від дисперсності ПХК є прямо пропорційною, для зразків з розміром частинок 100 мкм при застосуванні дизельного палива в якості горючого компонента швидкість детонації суміші складає 1,89 км/с, з розміром частинок 400 мкм – 2,13 км/с. Розроблено технологію безпосереднього спорядження подовжених зарядів у виробничих умовах; сумішеві ВР знаходяться в поліетиленовій оболонці, що виключає контакт працівників кар'єру з вмістом зарядів, тобто поліпшується безпека поводження з даними засобами відбивання блочного каменю.

7. Розроблений спосіб виготовлення зарядів безпосередньо на прикар'єрному пункті дозволяє виключити перевезення вибухових сумішей і патронів з підприємства-виробника спеціальним транспортом по території країни, збільшити безпеку для населення, зменшити кількість охоронюваних складських приміщень та досягти значного економічного ефекту, який становить 27320 грн. на видобування 1000 м³ блокового каменю.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Орлов А. М. Природные облицовочные материалы. Москва: Недра, 1965. 326 с.
2. Беликов Г. П., Петров В. П. Облицовочный камень и его оценка. – Москва: Недра, 1977. 278 с.
3. Синельников О.Б. Добыча природного облицовочного камня. Москва: РАСХН, 2005. 244 с.
4. Смирнов А. Г. Добыча и обработка природного камня: справочник. Москва: Недра, 1990. 447 с.
5. Орлов А. М. Добыча и обработка природного камня. Москва: Стройиздат, 1977. 349 с.
6. Казарян Ж. А. Природный камень: добыча, обработка, применение: справочник. Москва: ГК Гранит Петракомплект, 1998. 252 с.
7. Бакка Н. Т., Ильченко И. В. Облицовочный камень. Геолого-промышленная и технологическая оценка месторождений: справочник. Москва: Недра, 1992. 303 с.
8. Бакка Н.Т., Смирнов А. Г. Добыча и обработка природного камня. Москва: Недра, 1990. 445 с.
9. Кутузов Б. Н. Совершенствование ассортимента взрывчатых веществ для карьеров // Горный журнал. 1983. № 4. С. 29–30.
10. Шиллинг Н.А. Курс дымных порохов. Москва: Гос. изд-во оборонной промышленности, 1940. 276 с.
11. Іськов С. С. Особливості розробки родовищ декоративного каменю і значення геометризації їх основних властивостей для удосконалення технології видобування блоків // Вісник Житомирського технологічного університету. 2004. №3(30). С. 132-134.
12. Кобранова В. Н. Физические свойства горных пород. Москва: Гостоптехиздат, 1962. 487 с.

13. Огибалов П. М., Кийко И. А. Очерки по механике высоких параметров. – Москва: МГУ, 1966. 272 с.
14. Марченко Л.Н. Увеличение эффективности взрыва при добывании полезных ископаемых. Москва: Недра, 1965. 222 с.
15. Ершов Л.В., Либерман Л.К., Нейман Н.Б. Механика горных пород / под. ред. Л.В. Ершова, Москва: Недра, 1987. 192 с.
16. Ханукаев А.Н. Физические процессы при отбойке горных пород взрывом. Москва: Недра, 1974. 224 с.
17. Косолапов А. И. Технология добычи облицовочного камня – Красноярск: КГУ, 1990. 192 с.
18. Михалюк А.В. Гонимые породы при неравномерных механических нагрузках. Киев: Наукова думка, 1980. 151с.
19. Мацко А. А., Михайлов В. Т. Разрушение монолитных объектов скважинным клиновым устройством // Управление горным давлением в комплексно-механизированных забоях. 1989. С. 67–70.
20. Гайдуков Э. Э. Гидроклиновые устройства для разработки горных пород и пути их усовершенствования: обзорная информация. Москва: ВНИИСМ, 1985. 32 с.
21. Вовк А. А. Справочник взрывника. Киев: Гостехиздат УССР, 1963. 527 с.
22. Дмитриев А. П., Гончаров С. А. Термическое и комбинированное разрушение горных пород. Москва: Недра, 1978. 304 с.
23. Русаков О. Н. Разрушение горных пород: конспект лекций – Донецк: Донецкий горный техникум им Абакумова, 2015. 162 с.
24. Нижниченко А. Ф. Испытания НРС-1 при добыче блоков гранита // Промышленность нерудных и неметаллургических материалов. Москва: ВНИИЭСМ, 1984. Вып. 2. С.8–10.
25. Николаев М. М., Захаров Г. В., Глазунов А. В. Новый материал для эффективного разрушения прочных хрупких объектов // Горный журнал. – 1989. № 5. С. 35–36.

26. Средство невзрывчатое разрушающее (НРС-1): технические условия. МПСМ СССР, 1987. 37 с.
27. Касьян Н. Н., Сахно И. Г., Шуляк Я. О. Обоснование методов управления скоростью роста распорно-компрессионных характеристик невзрывчатых разрушающих веществ // Вісті Донецького гірничого інституту. 2010. № 2. С. 209–219.
28. Сахно И. Г. Лабораторные исследования особенностей работы невзрывчатых разрушающих веществ при фиксированном сопротивлении их объемному расширению // Проблеми гірського тиску. 2010. №18. С.135–149.
29. Рогатин, Н. Н., Артамонов С. М. Отделение блоков природного камня от массива с применением невзрывчатых разрушающих средств. Совершенствование технологий добычи и переработки минерального сырья. Москва: ВНИИЭСМ, 1984. 27 с.
30. Пат. 100062 Україна, МПК⁶ Е 21 С 37/06. Спосіб руйнування гірських порід невибуховими руйнуючимим складами й патрон для його реалізації / І.Г. Сахно, М.М. Касьян. – а 2011 00476; заявл. 17.01.2011; опубл. 12.11.2012; бюл. № 21. – 5с.:ил.
31. Сахно И. Г. Обоснование параметров разрушения горных пород с помощью невзрывчатых разрушающих составов // Геотехнічна механіка: Міжвід. збірник. наукових праць / Інститут геотехнічної механіки ім. М.С. Полякова НАН України. Дніпропетровськ, 2011. Вип. 93. С. 245–253.
32. Савостин И. А. Экономические проблемы освоения месторождений облицовочного камня на Северо-Западе СССР. Ленинград: Наука, 1980. 158 с.
33. Пат. 2079654 РФ Способ разрушения горных пород. / Н. Г. Кю, О. И. Чернов. – Оpubл. 20.05.1997. Бюл. № 14.
34. ГОСТ 9479-98. Блоки из горных пород для производства облицовочных, архитектурно-строительных, мемориальных и других изделий. Москва: Госстрой России, 2000.

35. Лукашук А. В. Применение химических генераторов давления для откалывания монолитов стенового камня // Добыча, обработка и применение природного камня: сб. науч. тр. Магнитогорск: МагГТУ, 2007. С.99–102.
36. Марченко Л. Н. Увеличение эффективности взрыва при добывании полезных ископаемых. Москва: Недра, 1965. 222 с.
37. Кузьмин Е. В., Хайрутдинов М. М., Зенько Д. К. Основы горного дела: учебник для ВУЗов. / под. ред. Е.В.Кузьмин. Москва: ООО «АртПРИНТ+», 2007. 472 с.
38. Основы горного дела: учебник для ВУЗов. / Е. А. Бобер, Ю. Н. Кузнецов, Е. А. Косьминов [и др.]. Москва: Издательство Московского государственного горного университета, 2006. 408 с.
39. Барон Е. Г. Исследование по дроблению каменных блоков действием взрыва в Англии // Взрывное дело. Москва: Госгортехиздат, 1962. № 50/7. С92-97.
40. Дамбаев Ж. Г. Управление режимом взрывного воздействия для направленного разрушения горных пород: материалы Международной конференции «Взрывное дело-99» Москва, 1999. С.56–57.
41. Нефедов М.А. Направленное разрушение горных пород. Ленинград: ЛГУ, 1993. 246 с.
42. Бротанек И., Вода И. Контурное взрывание в горном деле и строительстве. Москва: Недра, 1983. 143 с.
43. Падуков В. А., Маляров И.П. Механика разрушения горных пород при взрыве. Иркутск: ИГУ, 1985. 125 с.
44. Барон В.А., Кантор В.Х. Техника и технология взрывных работ в США. Москва: Наука, 1989. 375 с.
45. Исследование рациональных интервалов замедления при короткозамедленном взрывании / Г. М. Головин, В. А. Боровиков, Е. Г. Карпунов, И. Н. Гринберг // Сб.: Взрывное дело. Москва: Недра, 1965. № 57/14. С.67–71.
46. Миндели Э. О. Разрушение горных пород. Москва: Недра, 1974. 439 с.

47. Чертков В. Я. Теоретическая оценка характеристик повышенной микротрещиноватости при взрывной отбойке блочного камня // ФТПРПИ. 1983. № 3. С. 36–42.
48. Черепанов Г. П. Механика хрупкого разрушения. Москва: Наука, 1974. 640 с.
49. Игнатъев А. Д., Ватолин Е. С. Опыт применения скважинных зарядов с гидрозабойкой для отбойки угля // Взрывное дело. Москва: Госгортехиздат, 1960. №44/1. С.36–39.
50. Справочник по буровзрывным работам. / М. Ф. Друкованный, П. В. Бубнов, Э. О. Мендели, К. И. Иванов [и др.]. Москва: Недра, 1976. 631 с.
51. Боровиков В. А., Ванягин И. Ф. Физика взрывного разрушения. Ленинград: ЛГИ, 1974. 106 с.
52. Соболев В. В. Технологія та безпека виконання вибухових робіт: короткий курс лекцій. Дніпропетровськ: Національний гірничий університет, 2008. 164 с.
53. Девяткин П. Н. Технология и безопасность взрывных работ: электронный конспект лекций для специальностей направления «Горное дело». Мурманск: МГТУ. 2010. 39 с.
54. Кутузов. Б. Н., Скоробогатов В. М., Ерофеев И. Е. Справочник взрывника / под общей ред. Б. Н. Кутузова. Москва: Недра, 1988. 511 с.
55. Взрывные работы при разведке полезных ископаемых / С. А. Брылов, Л. Г. Грабчик, Г. Н. Бухаров [и др.]. Москва: Недра, 1985. 222 с.
56. Саврук М. П. Численный анализ в плоских задачах теории трещин / М. П. Саврук, П. Н. Осив, Н. В. Прокопчук. Киев: Наукова думка, 1989. 247с.
57. Боровиков В. А., И. Ф. Ванягин. Техника и технология взрывных работ: учебное пособие. – Ленинград: ЛГИ, 1985. 92с.
58. Лангефорс У., Кильстрен Б. Современная техника взрывной отбойки горных пород. Москва: Недра, 1968. 252 с.
59. Заряды шланговые ЗША. Технические условия ТУ 7511903-561-93.
60. Юткин Л. А. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности. Ленинград: Машиностроение, 1986. 253 с.

61. Чейз У.Г. Электрический взрыв проводников. Сборник статей, пер. с англ. / У. Г. Чейз, Г.К. Мур. Москва: Мир, 1965. 360 с.
62. Блюмельфельд В.М. Рациональный способ добычи гранитных блоков // Горный журнал. 1996. № 6. С. 33–35.
63. Product catalogue/ Nitro Nobel, Gyttoorp, S-713 82 Nora, Sweden. 64 с.
64. Промышленные взрывчатые вещества на основе утилизированных боеприпасов: учебное пособие для вузов / Ю. Г. Щукин, Б. Н. Кутузов, Б. В. Мацеевич, Ю. А. Татищев. Москва: Недра, 1998. 319 с.
65. Кравець В. Г., Коробійчук В. В., Зубченко О. А. Руйнування гірських порід вибухом: навч. посібник. Житомир: ЖДТУ, 2012. 328 с.
66. Дубнов Л. В., Бахареvич Н. С., Романов А. И. Промышленные взрывчатые веществ. Москва: Недра, 1988. 358 с.
67. Поздняков З. Г., Росси Б.Д. Справочник по промышленным взрывчатым веществам и средствам взрывания. Москва: Недра, 1977. 255 с.
68. Кук М. А. Наука о промышленных взрывчатых веществах. Москва: Недра, 1980. 456 с.
69. Эпов Б. А. Основы взрывного дела: пособие. Москва: Воениздат, 1974. 224 с
70. Светлов Б. Я., Яременко Н. Е. Теория и свойства промышленных взрывчатых веществ. Москва: Недра, 1973. 208 с.
71. Шидловский А. А., Сидоров А. И., Силин Н. А. Пиротехника в народном хозяйстве. Москва: Машиностроение, 1978. 232 с.
72. Шехурдин В. К., Несмотряев В. И., Федоренко П. И. Горное дело: учебник для техникумов. Москва: Недра, 1987. 440 с.
73. Андреев К. К. Термическое разложение и горение ВВ [2-е изд.]. Москва: Наука, 1966. 256 с.
74. Смирнов В. Я. Пиротехнические материалы / под ред. Г. П. Лопухина. – Москва: Оборонгиз, 1939. 160 с.
75. Фрейман А. А. Краткий курс пиротехники. Москва: Оборонгиз, 1940. 148 с.
76. Жуков Б. П. Энергетические конденсированные системы: краткий энциклопедический словарь [Изд. 2-е.]. Москва: Янус К, 2000. 596 с.

77. Демидов П. Г. Горение и свойства горючих веществ. Москва: МКХ РСФСР, 1961. 378 с.
78. Олевский В. М. Технология аммиачной селитры. Москва: Химия, 1978. 373 с.
79. Чернышев А. К., Левин Б. В., Туголуков А. В. Аммиачная селитра: свойства, производство, применение / под ред. Б.В. Левина, А.В. Туголукова. Москва: ЗАО «ИНФОХИМ», 2009. 512 с.
80. Михайлов Ю. М., Колганов Е. В., Соснин В. А. Безопасность аммиачной селитры и ее применение в промышленных взрывчатых. Дзержинск: Партнер-плюс, 2008. 298 с.
81. Козловский Е. А. Горная энциклопедия. 5 т. Москва: Сов. энцикл., 1991. 541 с.
82. ГОСТ 828-77. Натрий азотнокислый технический. Технические условия. Взамен ГОСТ 828-68; введ. 01.01.79. Москва: Изд-во стандартов, 2002. 10 с.
83. ГОСТ 4217-77. Калий азотнокислый. Технические условия. Взамен ГОСТ 4217-73; введ. 01.01.79. Москва: Изд-во стандартов, 2003. 10 с.
84. Фрумина Н. С., Горюнова Н. Н., Еременко С. Н. Аналитическая химия бария. Москва: Наука, 1977. 199 с.
85. Шретер В., Лаутеншлегер К.-Х, Бибрак Химия Х. Справочное издание / пер. с нем. Москва: Химия, 1989. 648 с.
86. Кнунянц И. Л. Химическая энциклопедия в 5 т. Москва: Советская энциклопедия, 1990. 671 с.
87. Шумахер И. Перхлораты, свойства, производство и применение / пер. с англ. Москва: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1963. 274 с.
88. Глинка Н. Л. Общая химия. Ленинград: Химия, 1988. 702 с.
89. Некрасов Б.В. Основы общей химии [т.1, изд. 3-е, испр. и доп.]. Москва: Химия, 1973. 656 с.
90. Блинов И. Ф. Хлоратные и перхлоратные взрывчатые вещества. Москва: Оборонгиз, 1941. 101 с.

91. Чувурин А. В. Занимательная пиротехника: Фейерверк своими руками. – Харьков: Основа, 2003. 364 с.
92. Демидов А. И. Введение в пиротехнику (пиротехнические составы). Москва: Государственное военное издательство наркомата обороны СССР, 1939. 100 с.
93. Ладягин Ю.О. Введение в пиротехнику. Москва: Оборонгиз, 1997. 132 с.
94. Zakusylo V., Romanchenko A. Potassium perchlorate – the component of the low-speed explosive composition // Metallurgical and Mining Industry, 2014. No 6. PP. 64–70.
95. Соболев В. В. Технологія та безпека виконання вибухових робіт: курс лекцій. Дніпропетровськ: Національний гірничий університет, 2008. 164 с.
96. Авакян Г. А. Расчет энергетических и взрывчатых характеристик ВВ. Москва: Наука, 1964. 106 с.
97. Петрюк И. П., Гайдадин А. Н., Ефремова С. А. Определение кинетических параметров термодеструкции полимерных материалов по данным динамической термогравиметрии: метод. указания. Волгоград: ВолгГТУ. 2010. 12 с.
98. Романченко А.Н. Термическое разложение перхлората калия // матеріали XII Всеукраїнської конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії (м. Дніпропетровськ, 19-21 травня 2014 р.). Дніпропетровськ: Поліграфічно-видавничий центр «Адверта», 2014. С.130.
99. Закусило В. Р., Романченко А. М., Закусило Р. В. Влияние катализаторов на термическое разложение перхлората калия и взрывчатые характеристики составов на его основе // Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського. 2013. Вип. 5 / (82). С.103 – 107.
100. Romanchenko A., Zakusylo V., Sokorenko D. Research of the influence of manganese (II) oxide on the thermal decomposition of potassium perchlorate [Text] // Хімічна технологія: наука та виробництво: матеріали II Міжнародної науково-технічної конференції (м. Шостка, 27-29 листопада 2014 р.). Суми: СумДУ, 2014. С. 230.

101. Тарасевич Б. Н. Основы ИК спектроскопии с преобразованием Фурье. Подготовка проб в ИК спектроскопии. Москва: МГУ, 2012. 22 с.
102. Смит А. Прикладная ИК спектроскопия. Москва: Мир, 1982. 328 с.
103. Белл Р. Дж. Введение в Фурье – спектроскопию / пер. с. англ. Москва: Мир, 1975. 382 с.
104. Тарасов К. И. Спектральные приборы. Ленинград: Машиностроение, 1968. 389 с.
105. Ю. Бёккер. Спектроскопия // Серия «Мир химии». Москва: Техносфера, 2009. 528 с.
106. Романченко А. Н., Закусило В. Р. Влияние дисперсности перхлората калия на взрывчатые характеристики пиротехнического состава // Хімія та сучасні технології: матеріали VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених (м. Дніпропетровськ, 27-29 квітня 2015 р.). Дніпропетровськ: ДВНЗ УДХТУ, 2015. С. 80.
107. Андреев Г. Г., Дьяченко А. Н., Пермяков О. Е. Курс лекций по гетерогенной кинетике: учебное пособие. Томск: ТПУ, 2008. 120 с.
108. Закусило В. Р., Желтоножко А. А., Закусило Р. В. Исследования по разработке взрывчатых зарядов для откола блочного камня и технологии их изготовления // Вісник Кременчуцького державного політехнічного університету. 2005. Вип. 5 (34). С88–90.
109. Дьяченко А. Н., Шагалов В. В. Химическая кинетика гетерогенных процессов: учебное пособие. Томск: изд-во Томского политехнического университета, 2014. 102 с.
110. Закусило В.Р., Романченко А.Н., Закусило Р.В. Гетерогенные взрывчатые составы пиротехнического типа // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут», Серія Гірництво. 2015. Вип. 27. С.60–66.

111. Zakusylo V. , Romanchenko A., Zakusylo R. Explosive composition on the basis of potassium perchlorate and nitromethane // Metallurgical and Mining Industry. 2015. No 11. PP. 170–175.
112. Орлова Е. Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. Ленинград: Химия, 1981. 312с.
113. Адамс Р. Органические реакции: сборник / перевод с англ. Москва: Мир, 1965. 276 с.
114. Корольченко А. Я., Корольченко Д. А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов, и средства их тушения: справочник в 2-х частях, часть 2. Москва: Ассоциация «Пожнаука», 2004. 774 с.
115. Никольский Б. П. Справочник химика. т.3. Москва: Химия, 1965. 379 с.
116. Романченко А.Н. Изготовление удлиненных зарядов пиротехнического типа на местах проведения взрывных работ // Освіта, наука та виробництво: розвиток і перспективи: матеріали І Всеукраїнської науково-методичної конференції (м. Шостка, 21 квітня 2016 р.). Суми: СумДУ, 2016. С. 56–58.
117. Патент на корисну модель 106545 Україна МПК F 42 В 3/02. Вибуховий пристрій для відбивання блочного декоративного каменю / В.Р. Закусило, Р.В. Закусило, А.М. Романченко. № у 2015 11414; заявл. 19.11.2015; опубл. 25.04.2016. Бюл. № 8. 4 с.
118. Романченко А.М. Використання конверсійних ВР в якості сенсibilізатора піротехнічних складів // Science and Scientists: матеріали Міжнародної наукової конференції студентів, аспірантів та молодих вчених (м. Дніпропетровськ, 21-22 грудня 2015 р.). Дніпропетровськ, 2015. С. 275–276.
119. Романченко А.Н., Фукс М.Я. Влияние применяемого горючего компонента на взрывчатые характеристики зарядов на основе перхлората калия // Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво: матеріали ІІІ Міжнародної науково-технічної конференції (м. Шостка, 23-25 листопада 2016 р.). Суми: СумДУ, 2016. С. 15–17.
120. Закусило В. Р. Вибухові склади на основі перхлорату калію / В. Р. Закусило, А. М. Романченко // Хімічна технологія: наука та виробництво:

матеріали I Міжнародної науково-технічної конференції (м. Шостка, 7-9 листопада 2012 р.). Суми: СумДУ, 2012. С. 118.

121. Закусило В. Р., Романченко А. Н. Низкоскоростные заряды для отбойки блочного камня // Современные концепции научных исследований: сборник научных трудов «Технические науки» VIII Международной научно-практической конференции (г. Москва, 28-29 ноября 2014 г.). Москва, 2014. Вып. 8. С. 144–147.

122. Дослідження по вибору полімерної композиції та методу виготовлення оболонок для К-труб / Р. В.Закусило, А. М. Романченко, В. Р. Закусило, В. Г. Кравець // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут», Серія Гірництво. 2014. Вип. 24. С.49–56.

123. Катаев В. М., Попов В. А., Сажин Б. И. Справочник по пластическим массам. Том 1. Москва: Химия, 1975. 448 с.

124. Завгородний В. К. Оборудование по переработке пластмасс. Москва: Машиностроение, 1976. 407 с.

125. Басов Н. И., Брой В. Техника переработки пластмасс. Москва: Химия, 1985. 528 с.

126. Бортников В. Г. Основы технологии переработки пластических масс. Ленинград: Химия, 1983. 304 с.

127. Коршак В. В. Технология пластических масс. Москва: Химия, 1985. 560 с.

128. Пат. 68559 U Україна МПК⁶ С 06 В 31/28. Вибуховий склад / В. Р. Закусило, А. О. Єфименко, А. М. Романченко. № у 2011 12120; заявл. 17.10.2011; опубл. 26.03.2012. Бюл. № 6.

129. Пат. 100445 U Україна МПК⁶ С06В 31/28. Вибуховий склад / В. Р. Закусило, А. М. Романченко, Р. В. Закусило. № у 2015 01015; заявл. 09.02.2015; опубл. 27.07.2015. Бюл. № 14.

130. Пат. 105003 Україна МПК⁶ С 06 В 29/00. Спосіб виготовлення вибухового складу на місцях проведення вибухових робіт / В. Р. Закусило, А. М. Романченко, Р. В. Закусило. № у 2015 09630; заявл. 05.10.2015; опубл. 25.02.2016, Бюл. № 4.

131. Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений: Справочные материалы. Москва: МГУ имени М.В. Ломаносова, 2012. 55с.
132. Анисимова Н.А. Идентификация органических соединений: учебное пособие для студентов, обучающихся по специальности «Химия». Горно-Алтайск: РИО ГАГУ, 2009. 95 с.
133. Никамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / пер. с англ. Москва: Мир, 1991. 536 с.
134. Закусило В. Р., Романченко А. Н. Композиционные системы с низкой скоростью детонации // Проблемні питання розвитку озброєння та військової техніки: матеріали V Науково-технічної конференції (м. Київ, 9-12 грудня 2014 р.). Київ: ЦНДІ ОВТ ЗС України, 2014. С. 318.

Приложение А

УТВЕРЖДАЮ
 Главный инженер КП Шосткинский
 казенный завод «Импульс»

А.Р. Сафронов
 « 15 » сентября 2016 г.



АКТ

проведения контрольных испытаний низкоскоростных зарядов
 пиротехнического типа

г. Шостка, Сумской обл.

« 15 » сентября 2016 г.

Испытания проводили:

Гл. технолог ШКЗ «Импульс» Войнаренко М.Г., инженер-технолог 1^{ой}
 категории технического отдела Кузьмина О.В., от ШИ СумГУ к.т.н., зам.
 декана по науке Закусило Р.В., аспирант Романченко А.Н.

Основание: план совместных работ.

Цель работы:

Определение критического диаметра детонации, полноты детонации и
 скорости детонации гетерогенных систем на основе перхлората калия.

Условия проведения работы:

Испытания проводили на территории испытательной площадки ШКЗ
 «Импульс»

1. Объект испытаний

Испытаниям подвергались гетерогенные конденсированные системы на
 основе перхлората калия в качестве окислителя, дизельного топлива
 (нитрометана) – горючего и оксида марганца (IV) – катализатора термического
 разложения.

Массовая доля компонентов: перхлорат калия – 94,5 % (89,5 %), дизельное топливо – 5 % (нитрометан – 10 %), оксид марганца (IV) – 0,5 %. Образцы изготовлены в лабораторных условиях ШИСумГУ.

2. Проведение испытаний

2.1 Определение критического диаметра детонации

Критический диаметр детонации состава определяли в зарядах конической формы, у которых диаметр основания был заведомо больше искомого критического диаметра.

Заряд конической формы изготавливали из бумаги для патронирования. Диаметр основания конуса составлял 40 мм, длина – 410 мм, угол конусности – 5° . Вдоль конуса были нанесены деления, обозначающие локальный диаметр конуса. Заполнение конуса взрывчатой смесью проводили небольшими порциями, уплотняя состав встряхиванием, чтобы устранить пустоты. Масса взрывчатой смеси в коническом заряде составила 180 – 200 г.

Инициирование конусного заряда осуществляли электродетонатором мгновенного действия ЭД-8. Диаметр, при котором произошло затухание детонации заряда, определяли по наличию остатка конуса после взрыва.

Провели три параллельных испытания.

2.2 Определение полноты детонации

Определение полноты детонации проводили по ГОСТ 14839.19 методом А на зарядах в бумажной оболочке диаметром 30 мм, длиной 300 мм, массой 220 г. Инициирование конусного заряда осуществляли электродетонатором мгновенного действия ЭД-8. О полноте детонации свидетельствовали образование воронки на пластине-свидетеле и отсутствие остатков гетерогенной смеси после взрыва. Провели три параллельных испытания.

2.3 Определение скорости детонации

Скорость детонации определяли методом Дотриша, который основывается на сравнении известной скорости детонации детонирующего

шнура (ДШ) с неизвестной скоростью детонации исследуемой смеси на основе ПХК.

Диаметр испытуемого заряда (D_z) составлял не менее $2D_{кр}$, где $D_{кр}$ – критический диаметр детонации. Длина заряда – не менее пяти диаметров заряда.

Для проведения испытаний использовали заряды в бумажных цилиндрических оболочках диаметром 40 мм и длиной 400 мм, детонирующий шнур марки ДШЭ-12 со скоростью детонации 6,2 км/с.

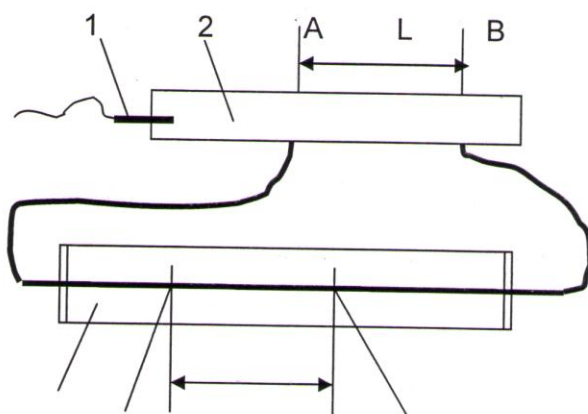


Рис.1. Схема определения скорости детонации по Дотришу:

- 1 – электродетонатор;
- 2 - испытуемое ВВ;
- 3 - пластина-фиксатор;
- 4 - метка середины отрезка ДШ;
- 5 - след от встречи детонационных волн;
- L - база измерения;
- A, B - первая и вторая метка на заряде ВВ.

На боковой поверхности оболочки заряда наметили места для установки в заряд концов ДШ. Первую метку (А) нанесли на расстоянии не менее $3 D_{кр}$ от верхнего торца заряда. Вторую (В) – не менее $0,5 D_{кр}$ от нижнего торца заряда. Расстояние между метками приняли за базу измерения L.

От бухты ДШ взяли отрезок длиной не менее 4 м. Для предотвращения высыпания сердцевины, срезы на бухте и отрезке ДШ заклеивали липкой лентой. На середину отрезка нанесли метку. Часть отрезка с меткой при помощи

липкой ленты закрепляли над пластиной-фиксатором. В качестве пластины-фиксатора использовали многослойную фанеру размером 650 x 200 x 25 мм. Высота закрепления ДШ над пластиной-фиксатором от 25 до 30 мм.

Собранный заряд укладывали на месте подрыва. В оболочке заряда, в ранее размеченных местах, перпендикулярно боковой поверхности сделали отверстия и углубили их не более чем на 0,5 Д_з. На максимально возможном удалении от заряда разместили пластину-фиксатор с закрепленным ДШ (схема приведена на рисунке 1). Произвели подрыв заряда. В качестве инициатора использовали электродетонатор мгновенного действия ЭД-8. После подрыва на пластине-фиксаторе измерили расстояние h от метки середины отрезка ДШ до следа от встречи волн. Провели три параллельных испытания.

3. Результаты испытаний

3.1 Конусные заряды с гетерогенными смесями на основе ПХК детонировали не полностью, обнаружены остатки конусов, что позволило определить величину критического диаметра детонации. Критический диаметр детонации составил 5-20 мм.

3.2 О полноте детонации судили по отсутствию остатков ВВ после взрыва. Все заряды выше указанных составов диаметром 30 мм детонировали полностью.

3.3 По результатам испытаний рассчитывали величину скорости детонации U_d в м/с по формуле:

$$U_d = \frac{U_{ш} * L}{2 * h},$$

где $U_{ш}$ – скорость детонации шнура, м/с;

L – база измерения, м;

h – расстояние от середины отрезка ДШ до следа от встречи детонационных волн, м.

Скорость детонации составила 1,3-2,1 км/с.

4 Выводы

4.1 Критический диаметр гетерогенных систем на основе перхлората

калия - 5-20 мм.

4.2 Детонация зарядов пиротехнического типа диаметром 30 мм в бумажной оболочке от электродетонатора ЭД-8 – полная.

4.3 Скорость детонации составляет 1,3 - 2,1 км/с.



М.Г. Войнаренко

О.В. Кузьмина

Р.В. Закусило



А.Н. Романченко

Додаток Б



ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор Шосткинського
інституту СумДУ, к.ф.н.

Тугай Н.О.

_____ 2017 р.

АКТ ВИКОРИСТАННЯ

результатів дисертаційної роботи

Романченко Анжели Миколаївни

«Технологія низькошвидкісних зарядів місцевого виготовлення для відбивання
блочного каменю»

Результати досліджень, які отримані у дисертаційній роботі аспіранта Романченко А.М. «Технологія низькошвидкісних зарядів місцевого приготування для відбивання блочного каменю» використані в учбовому процесі Шосткинського інституту Сумського державного університету з дисципліни «Композиційні енергонасичені матеріали» за напрямом 6.051301 «Хімічна технологія».

Заст. директора з
науково-педагогічної роботи

О.М. Проценко

Нач. навчально-методичного відділу

В.О. Полончук

Зав. кафедри хімічної технології
високомолекулярних сполук

В.К. Лукашов

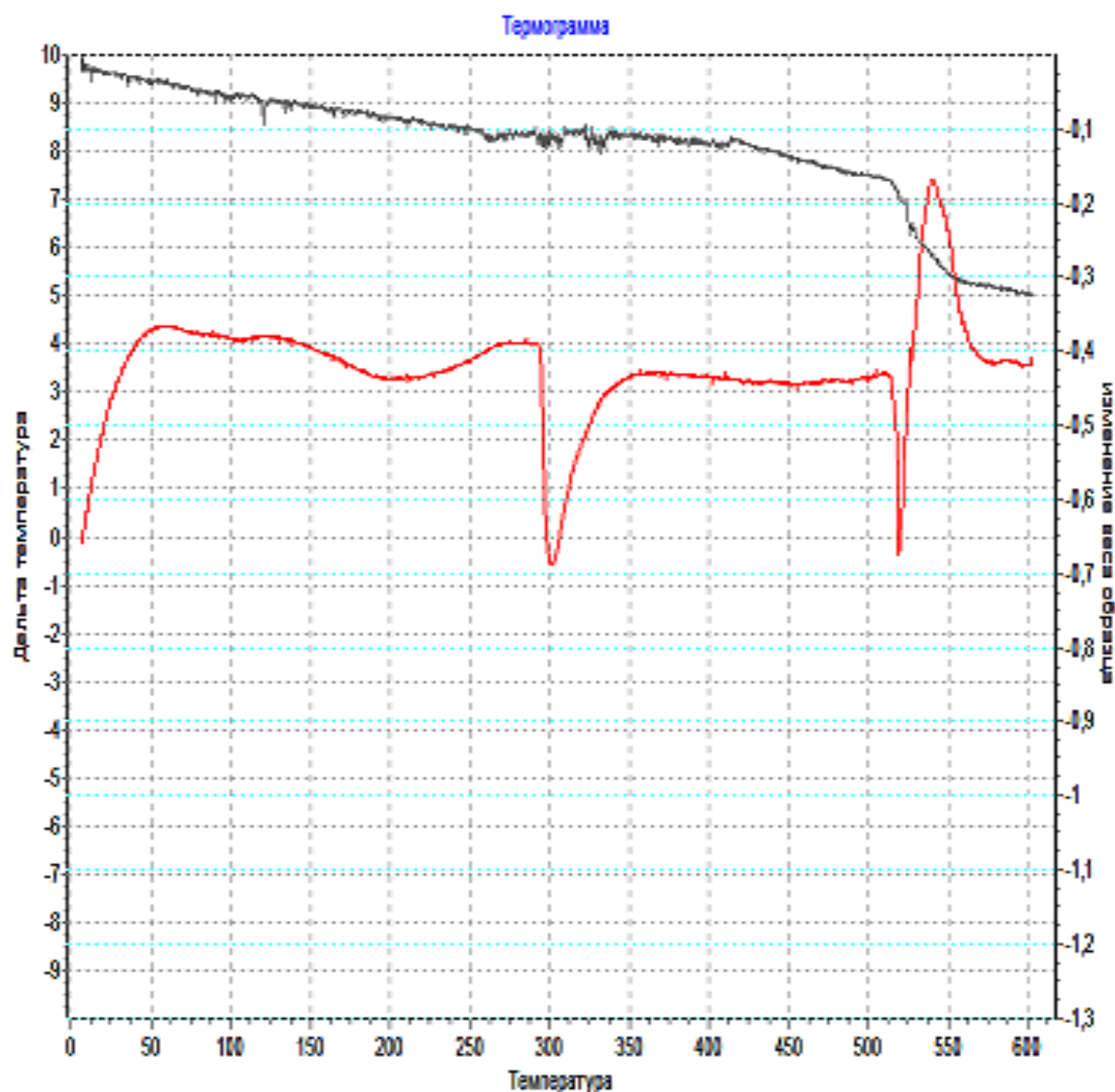
ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМІЧНОГО РОЗКЛАДАННЯ ГЕТЕРОГЕННИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ПХК

Установка для диференціально-термічного аналізу (ДТА) і термогравіметричного аналізу (ТГА) "Thermoscan-2" призначена для визначення температури і оцінки теплоти фазових переходів і інших процесів, пов'язаних з виділенням або поглинанням тепла, а також для визначення температури і величини втрати ваги зразка в процесі нагрівання. Таким чином, вона може використовуватися для дослідження процесів склування, кристалізації, поліморфних переходів, плавлення, випарювання, розкладання, а також для визначення температури займання і теплоти горіння.

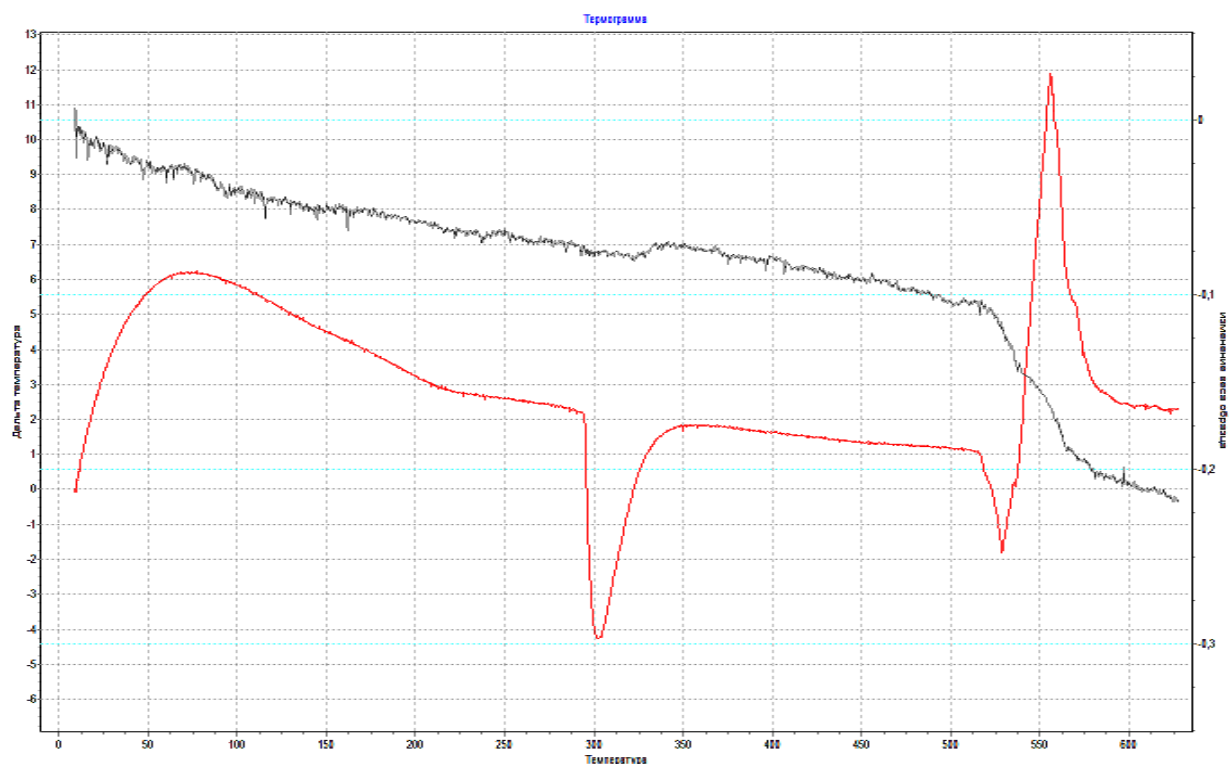
Принцип роботи полягає в наступному: зміна тепловмісту речовини при зміні температури реєструється в досліджуваному зразку і в еталоні, в якому в досліджуваному інтервалі часу не відбувається перетворень. Зміна ваги зразка при зміні температури визначається за допомогою електронної системи безперервного зважування.

Методика проведення вимірів: включити комп'ютер і запустити програму Thermoscan - standart.exe або Thermoscan - sample.exe. У варіанті програми standart термограма будуватися в координатах різниця температур зразка і еталону - температура еталону, у варіанті sample термограма будуватися в координатах різниця температур зразка і еталону - температура зразка. Термограма, записана в одній програмі, може бути видимою в іншій і навпаки. Включити прилад, натиснувши на кнопку живлення, при цьому спалахне зелений світлодіод, натиснути на тумблер підйому нагрівального елементу вгору, дочекатися зупинки підйому, встановити кварцеву посудину із зразком в кварцевий утримувач на праву термопару і ампулу або посудину з еталоном в кварцеву трубку на ліву термопару. Натиснути на тумблер підйому нагрівального елементу вниз.

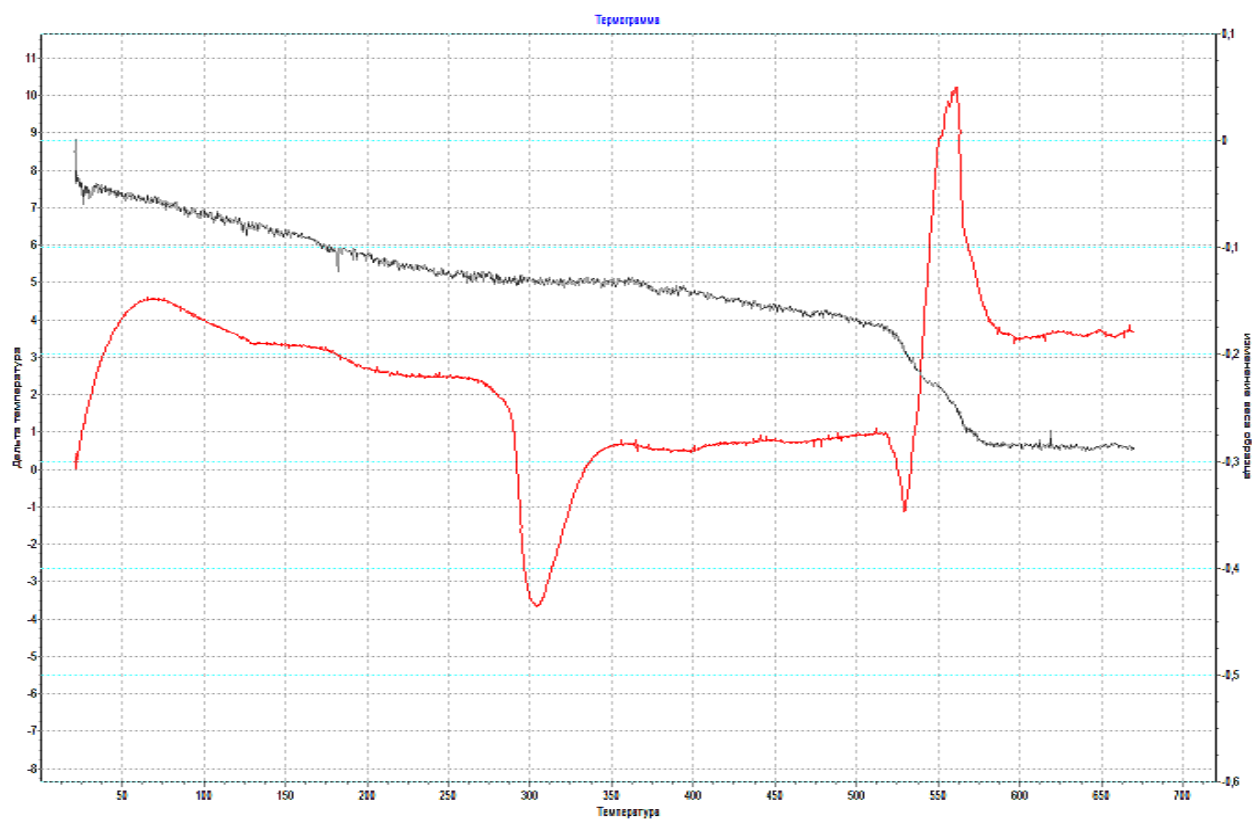
До початку вимірів прилад повинен знаходитися у включеному стані не менше 30 хвилин, інакше на кривій втрати ваги може спостерігатися дрейф сигналу. Термограма розкладання суміші : 99,5% перхлорату калію, 0,5 % оксиду марганцю (IV):



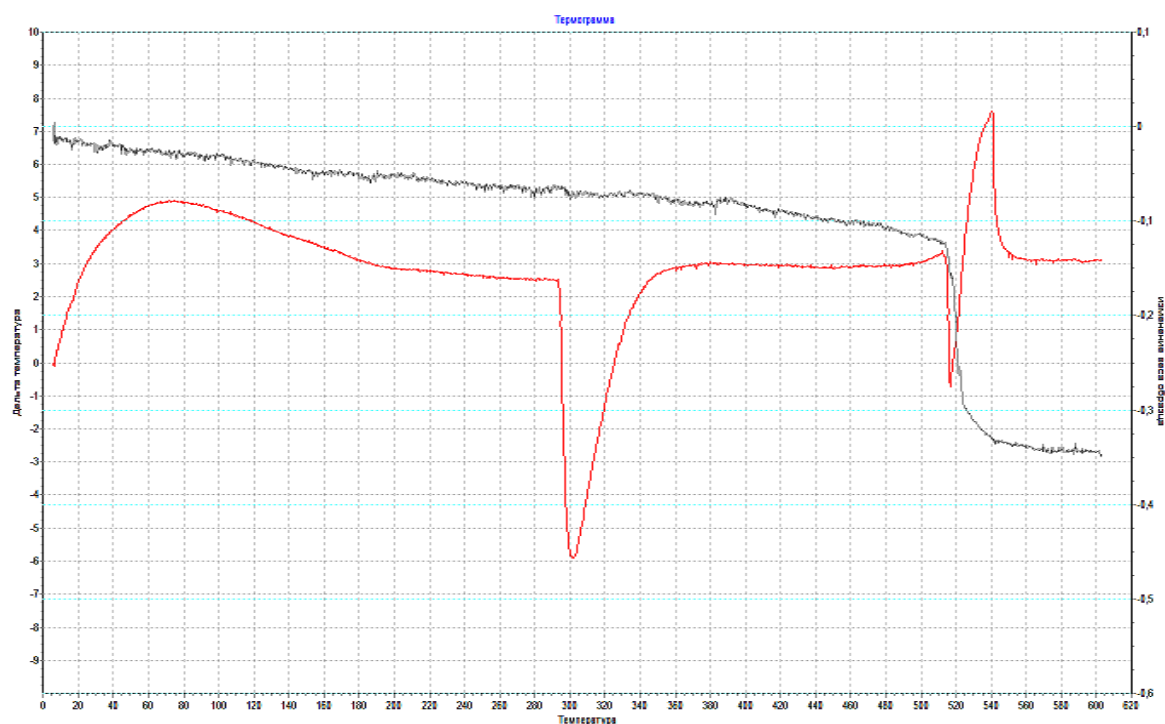
Термограма розкладання суміші : 99% перхлорату калію, 1 % оксиду марганцю
(IV):



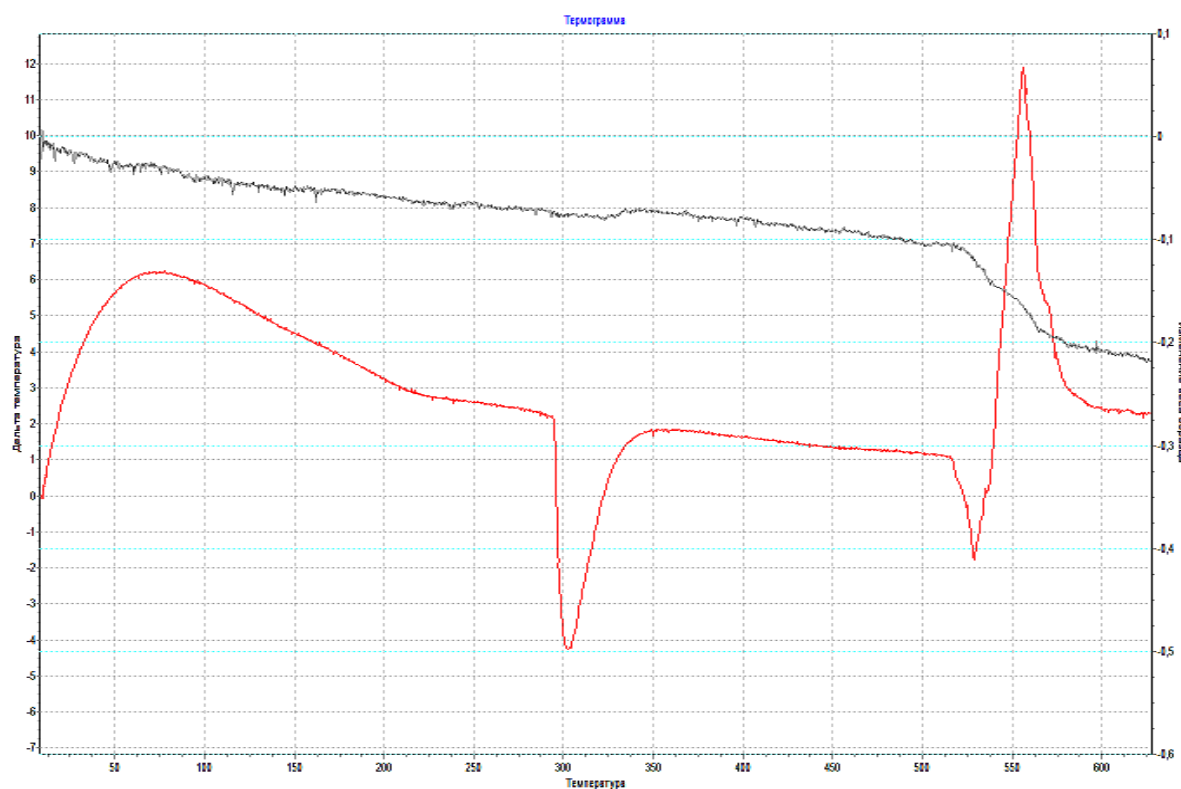
Термограма розкладання суміші : 98% перхлорату калію, 2 % оксиду марганцю
(IV):



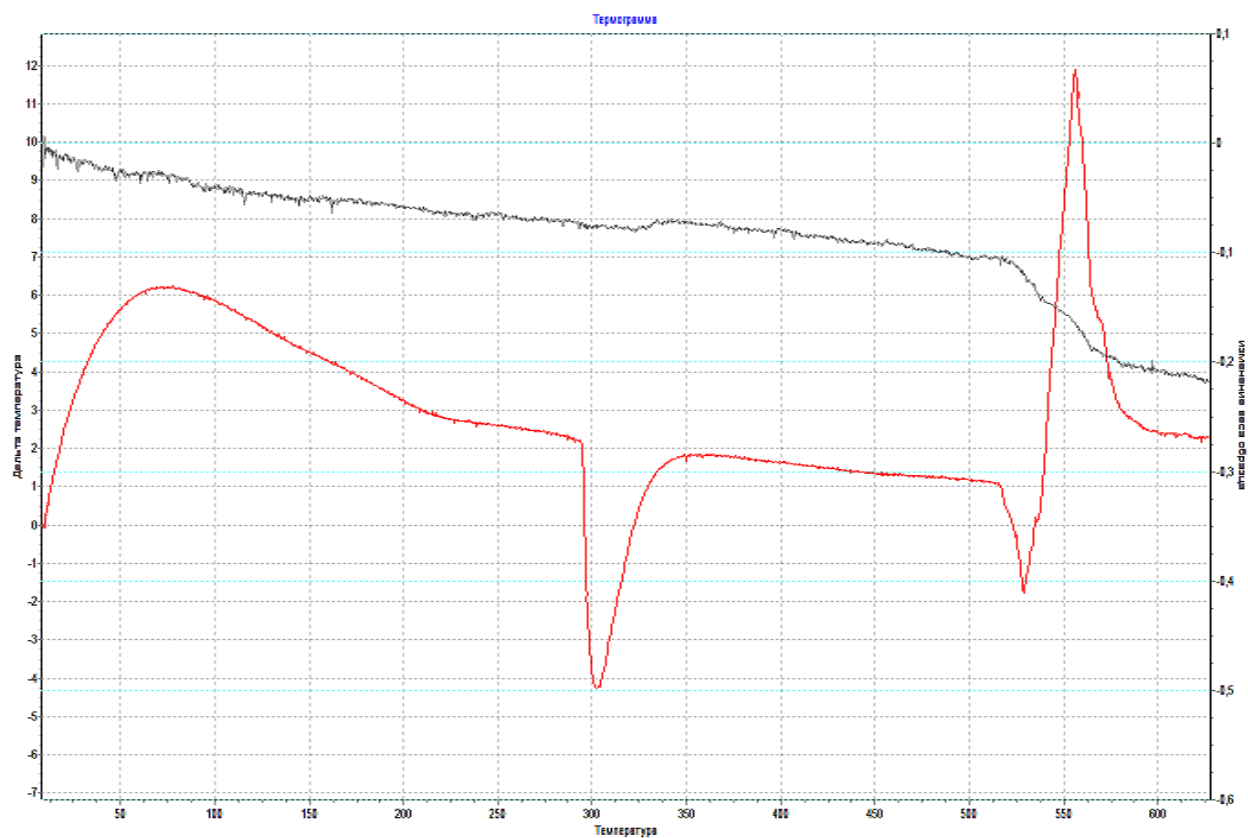
Термограма розкладання суміші : 97% перхлорату калію, 3 % оксиду марганцю (IV):



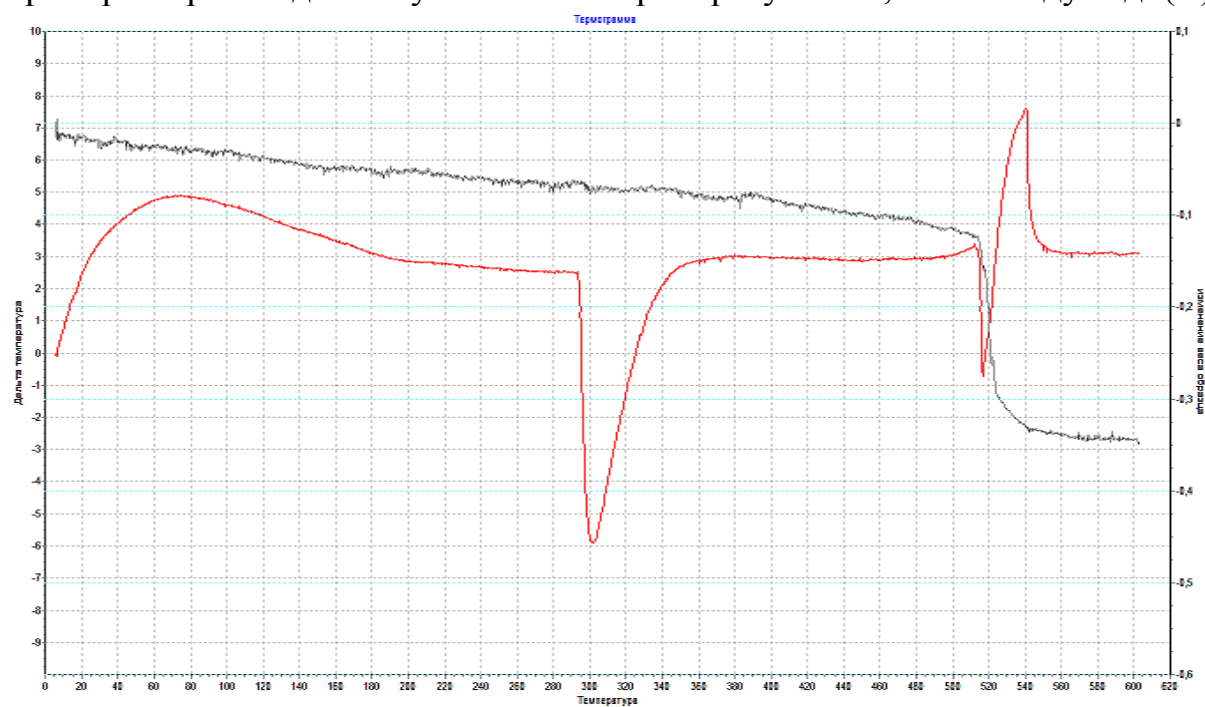
Термограма розкладання суміші: 97% перхлорату калію, 3 % оксиду титану (IV):



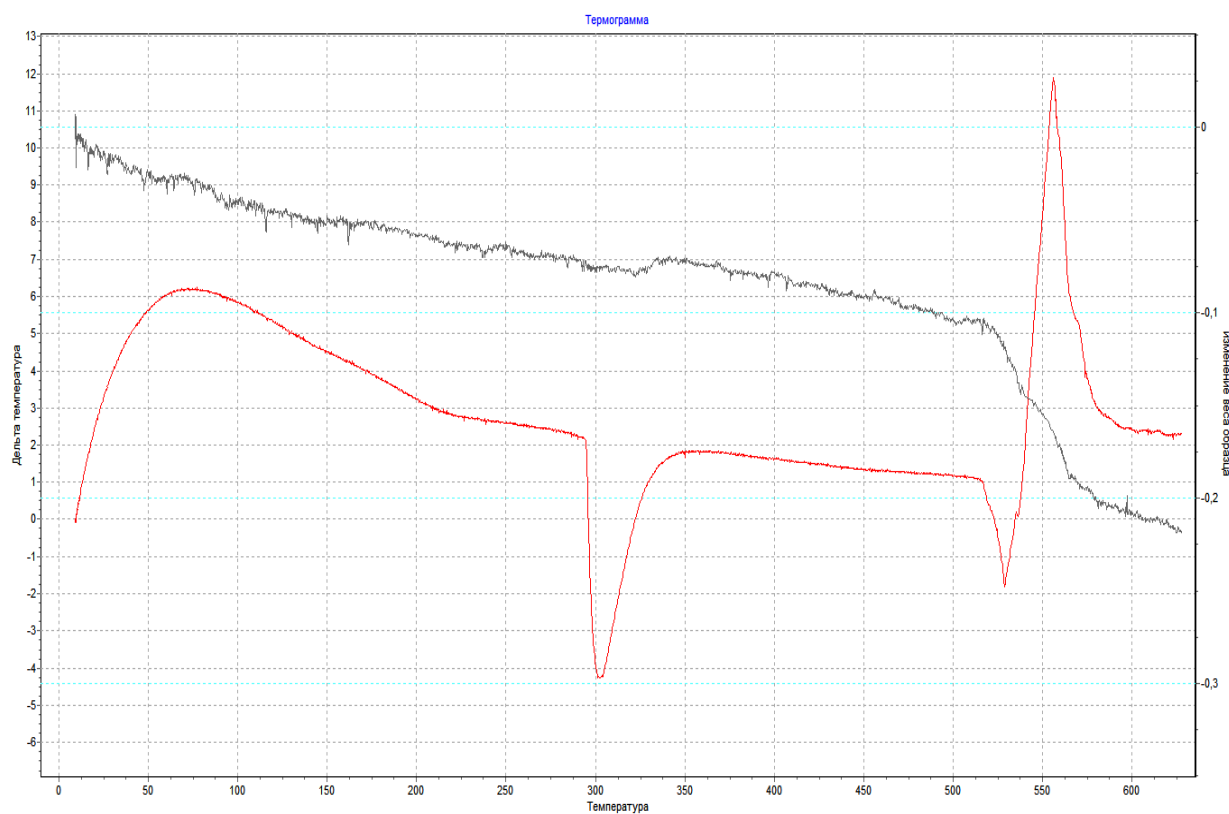
Термограма розкладання суміші: 97% перхлорату калію, 3 % оксиду магнію:



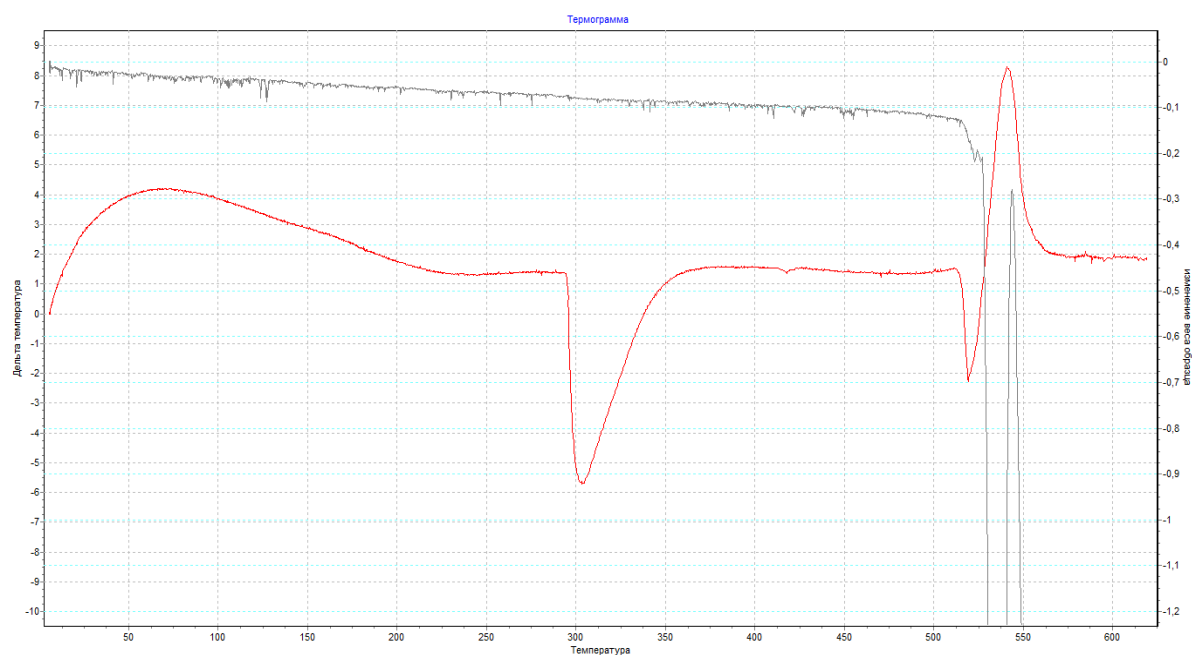
Термограма розкладання суміші: 97% перхлорату калію, 3 % оксиду міді (II) :



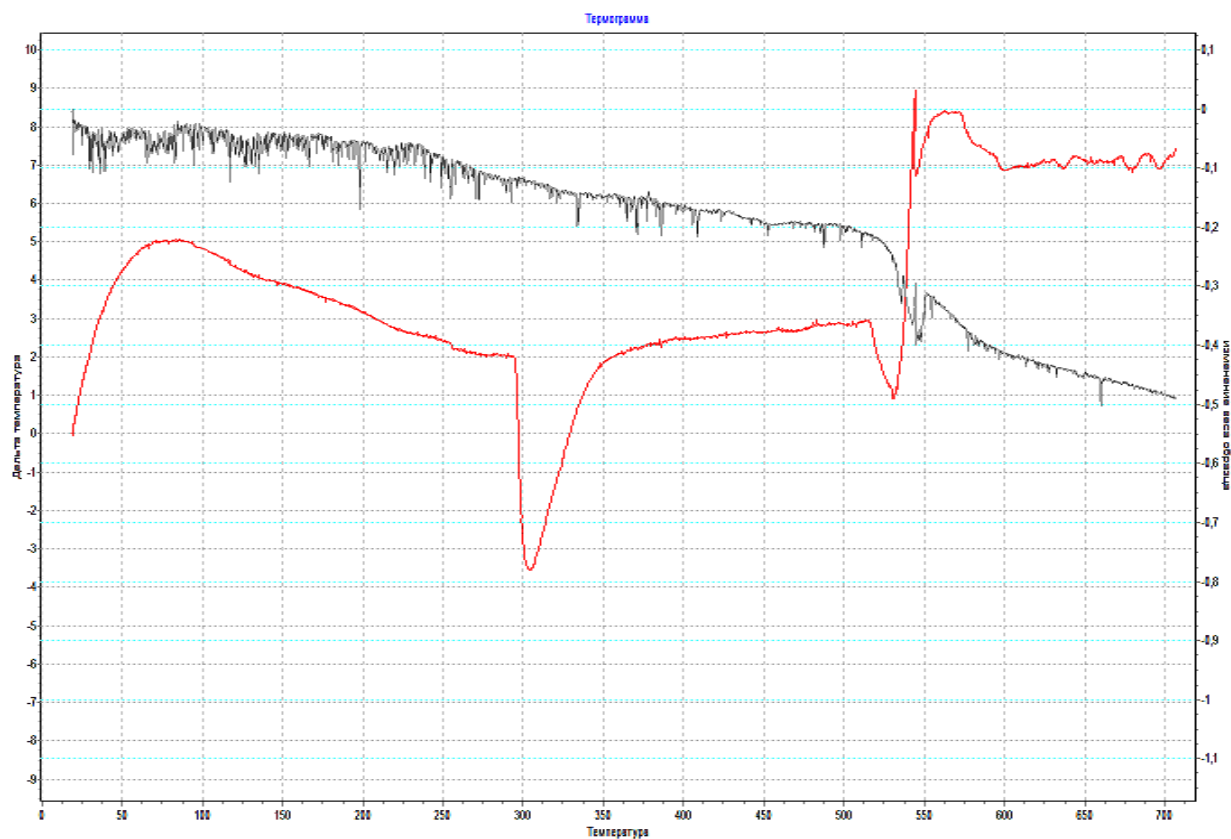
Термограма розкладання суміші: 97% перхлорату калію, 3 % оксиду заліза (III) :



Термограма розкладання суміші: 97% перхлорату калію, 3 % оксиду нікелю (II) :



Термограма розкладання суміші: 97% перхлорату калію, 3 % оксиду хрому (III):



РОЗРАХУНОК ГАЗОПОДІБНИХ ПРОДУКТІВ ВИБУХУ КОНДЕНСОВАНИХ ГЕТЕРОГЕННИХ СУМІШЕЙ НА ОСНОВІ ПХК

В основу алгоритму багатоцільового програмного комплексу АСТРА 4 покладений універсальний термодинамічний метод визначення характеристик рівноваги довільних гетерогенних систем, оснований на фундаментальному принципі максимуму ентропії. Цей метод надає унікальну можливість узагальненого опису будь-якого високотемпературного стану за допомогою одних тільки фундаментальних законів термодинаміки, незалежно від умов і способів досягнення рівноваги. Формулювання завдання термодинамічного моделювання полягає в призначенні двох умов рівноваги системи, що вивчається, з довкіллям. Ними можуть бути або чисельні значення термодинамічних характеристик, або функціональні співвідношення між ними. Для опису самої системи, як матеріального об'єкту, необхідно знати лише зміст хімічних елементів, що утворюють її. Внутрішні і міжфазні взаємодії описуються модельними термодинамічними співвідношеннями, для замикання яких використовуються властивості тільки індивідуальних речовин - компонентів рівноваги.

Завдяки простоті моделювання програмний комплекс АЙСТРА 4 дозволяє використати термодинамічний метод для вивчення великого числа найрізноманітніших високотемпературних станів і процесів.

Розрахунки складу фаз і характеристик рівноваги проводяться з використанням довідкової бази даних за властивостями індивідуальних речовин. База даних є складовою частиною програмного комплексу АЙСТРА 4.

Основу інформації у базі даних складають термодинамічні, теплофізичні і термохімічні властивості індивідуальних речовин, систематизовані в Інституті високих температур АН СРСР, Національному бюро стандартів США, опубліковані в періодичному друці, монографіях і довідниках, а також

оброблені і розраховані в МГТУ ім. Баумана за молекулярними, калориметричними і спектроскопічними даними.

Розрахунок газоподібних продуктів вибуху системи 100 % ПХК.

```

Исходные данные
< PrFull <ion>
var=properties,
p=0.1,
T=2500,
( 100 % K1C1104 );

```

Характеристики равновесия - СИ

P= 10000-00	T= 25000+04	V= 45524+01	S= 64823+01	I= 32042+03
U=-13483+03	M= 21901+02	Cp= 85424+00	k= 12709+01	Cp''= 14410+01
k''= 11946+01	A= 73509+03	Mu= 48218-04	Lt= 72455-01	Lt''= 14758+00
MM= 45660+02	Cp.r= 85424+00	k.r= 12709+01	MM.r= 45660+02	R.r= 18210+03
Z= 00000-00	Пл= 00000-00	Bm= 17478+00		

Содержание компонентов - моль/кг

O 25627+00	O2 14296+02	C1 13350+00
C12 69805-04	C1O 11758-02	C1O2 13050-06
C12O 15199-08	k*K 00000-00	K 11277+00
KO 21954-01	k*KO2 00000-00	k*K2O 00000-00
K2O 52773-05	k*K2O2 00000-00	K2O2 12822-06
k*KC1 00000-00	KC1 70548+01	K2C12 10540-01

Розрахунок газоподібних продуктів вибуху системи 89,5 % ПХК, 10 % НМ і 0,5 % оксиду марганцю (IV).

```

Исходные данные
<PrFull <ion>
var=properties,
p=0.1,
T=2500,
( 0.5 % Mn1O2 ), ( 10 % C1H3N1O2 ), ( 89.5 % K1C1104 );

```

Характеристики равновесия - СИ

P= 10000-00	T= 25000+04	V= 48911+01	S= 71160+01	I=-38680+03
U=-87591+03	M= 23530+02	Cp= 98472+00	k= 12479+01	Cp''= 19688+01
k''= 11635+01	A= 75114+03	Mu= 51215-04	Lt= 89314-01	Lt''= 24244+00
MM= 42499+02	Cp.r= 98472+00	k.r= 12479+01	MM.r= 42499+02	R.r= 19564+03
Z= 00000-00	Пл= 00000-00	Bm= 18855+00		

Содержание компонентов - моль/кг

O 23803+00	O2 11479+02	H 16020-01
H2 17200-01	OH 38965+00	HO2 67618-03
H2O 20358+01	k*H2O2 00000-00	H2O2 10166-04

C1	11732+00	C12	50182-04	C10	89333-03
C102	85714-07	C120	94455-09	HC1	17917+00
HOC1	70154-04	N	12163-05	N2	73674+00
N3	52232-13	NO	16448+00	NO2	22550-03
N20	18300-05	N203	23003-11	N204	11424-15
N205	16830-18	NH	10386-06	NH2	31739-08
NH3	86250-09	N2H2	21274-13	N2H4	00000-00
HN3	22149-14	HNO	17804-05	HNO2	25246-05
HNO3	61737-09	NH3O	52067-13	N2H2O2	20776-17
k*N2H4O3	00000-00	C1NO	12172-05	C1NO2	10919-09
k*C	00000-00	C	28200-14	C2	00000-00
C3	00000-00	C4	00000-00	C5	00000-00
CO	81877-01	CO2	15564+01	C20	15999-16
C302	00000-00	CH	92178-16	CH2	33480-16
CH3	23360-16	CH4	14129-17	C2H	00000-00
C2H2	00000-00	C2H3	00000-00	C2H4	00000-00
C2H5	00000-00	C2H6	00000-00	C3H	00000-00
C3H4	00000-00	C3H6	00000-00	C3H8	00000-00
C4H	00000-00	C4H2	00000-00	C4H4	00000-00
C4H6	00000-00	C4H8	00000-00	C4H10	00000-00
C5H6	00000-00	C5H8	00000-00	C5H10	00000-00
C5H12	00000-00	C6H6	00000-00	C6H8	00000-00
C6H10	00000-00	C6H12	00000-00	C6H14	00000-00
CHO	79128-08	CHO2	15765-06	CH20	24503-10
CH202	24452-08	CH30	19903-17	CH40	00000-00
C2H402	00000-00	C2H60	00000-00	C3H60	00000-00
C4H80	00000-00	C2H40	00000-00	CC1	65116-14
CC12	52581-16	CC13	14464-19	CC14	00000-00
C2C1	00000-00	C2C12	00000-00	C2C13	00000-00
C2C14	00000-00	C2C15	00000-00	C2C16	00000-00
C1CO	76133-08	C12CO	37542-11	CHC1	59982-16
CH2C1	11924-16	CH3C1	19773-18	CHC12	27956-17
CH2C12	14631-19	CHC13	00000-00	C2HC1	00000-00
C2H3C1	00000-00	C2H5C1	00000-00	C2H2C12	00000-00
C2H4C12	00000-00	C2HC13	00000-00	C2H3C13	00000-00
C2H2C14	00000-00	HC1CO	22480-10	CN	30950-12
N2C	25768-07	CN2	22135-15	C2N	00000-00
C2N2	00000-00	NCO	14705-10	HCN	66563-11
HNC	39013-14	C2HN	00000-00	C3HN	00000-00
C5HN	00000-00	C7HN	00000-00	C9HN	00000-00
C1CN	14947-12	k*Mn	00000-00	Mn	28471-02
k*MnO	00000-00	MnO	41807-02	k*MnO2	00000-00
MnO2	56966-03	k*Mn2O3	00000-00	k*Mn2O7	00000-00
k*Mn3O4	00000-00	MnH	19629-03	MnOH	32263-03
k*MnO2H	00000-00	k*MnO2H2	00000-00	MnC1	34874-01
k*MnC12	00000-00	MnC12	14523-01	k*MnC13	00000-00
MnC13	20857-06	MnC14	16866-13	MnC15	91519-16
MnC16	00000-00	Mn2C14	11637-08	MnO3C1	00000-00
k*Mn3N2	00000-00	k*Mn4N	00000-00	k*Mn5N2	00000-00
k*Mn3C	00000-00	k*Mn7C3	00000-00	k*K	00000-00
K	11876+00	KO	19987-01	k*KO2	00000-00
k*K2O	00000-00	K2O	47090-05	k*K2O2	00000-00

K2O2	98908-07	k*KH	00000-00	KH	18722-04
k*KOH	00000-00	KOH	22254+00	K2O2H2	47520-05
k*KCl	00000-00	KCl	60771+01	K2Cl2	72792-02
k*KClO3	00000-00	k*KClO4	00000-00	KN	87842-09
KON	10886-07	k*KNO2	00000-00	KNO2	63533-04
k*KNO3	00000-00	KNO3	24164-06	k*K2CO3	00000-00
K2CO3	12531-06	+1*O	00000-00	-1*O	22091-05
+1*O2	32476-15	-1*O2	29283-05	+1*H	00000-00
-1*H	41101-08	+1*H2	00000-00	+1*H3	00000-00
+1*OH	24016-18	-1*OH	71986-05	-1*HO2	21085-07
+1*H2O	11649-16	+1*H3O	38906-14	-1*Cl	67280-02
+1*N	00000-00	+1*N2	00000-00	+1*NO	43922-12
+1*NO2	11431-16	-1*NO2	13249-06	-1*NO3	29196-09
+1*N2O	00000-00	+1*NH	00000-00	+1*NH4	00000-00
+1*C	00000-00	-1*C	00000-00	+1*C2	00000-00
-1*C2	00000-00	+1*CO	00000-00	+1*CO2	13934-18
+1*CH	00000-00	+1*CHO	26227-17		

Розрахунок газоподібних продуктів вибуху системи 94,5 % ПХК, 5 % дизельного палива і 0,5 % оксиду марганцю (IV).

Исходные данные

```
< PrFull <ion>
var=properties,
p=0.1,
T=2500,
(0.5 % Mn1O2 ), ( 5 % C10H22 ), (94.5 % K1Cl1O4 );
```

Характеристики равновесия - СИ

```
P= 10000-00    T= 25000+04    V= 48063+01    S= 71592+01    I=-18069+04
U=-22875+04    M= 23122+02    Cp= 10580+01    k= 12221+01    Cp"= 23316+01
k"= 11481+01    A= 73872+03    Mu= 49222-04    Lt= 94708-01    Lt"= 32555+00
MM= 43248+02    Cp.r= 10580+01    k.r= 12221+01    MM.r= 43248+02    R.r= 19225+03
Z= 00000-00    Пл= 00000-00    Bm= 18729+00
```

Содержание компонентов - моль/кг

O	18324+00	O2	59226+01	H	25317-01
H2	43712-01	OH	48240+00	HO2	65581-03
H2O	40532+01	k*H2O2	00000-00	H2O2	15856-04
Cl	10865+00	Cl2	43795-04	ClO	64810-03
ClO2	48716-07	Cl2O	64580-09	HCl	26684+00
HOCl	81850-04	k*C	00000-00	C	11666-13
C2	00000-00	C3	00000-00	C4	00000-00
C5	00000-00	CO	26535+00	CO2	24516+01
C2O	21828-15	C3O2	10718-19	CH	61325-15
CH2	35820-15	CH3	40192-15	CH4	39094-16
C2H	00000-00	C2H2	00000-00	C2H3	00000-00
C2H4	00000-00	C2H5	00000-00	C2H6	00000-00
C3H	00000-00	C3H4	00000-00	C3H6	00000-00

C3H8	00000-00	C4H	00000-00	C4H2	00000-00
C4H4	00000-00	C4H6	00000-00	C4H8	00000-00
C4H10	00000-00	C5H6	00000-00	C5H8	00000-00
C5H10	00000-00	C5H12	00000-00	C6H6	00000-00
C6H8	00000-00	C6H10	00000-00	C6H12	00000-00
C6H14	00000-00	CHO	41241-07	CHO2	64369-06
CH2O	20537-09	CH2O2	16056-07	CH3O	26827-16
CH4O	00000-00	C2H4O2	00000-00	C2H6O	00000-00
C3H6O	00000-00	C4H8O	00000-00	C2H4O	00000-00
CC1	25387-13	CC12	19319-15	CC13	50081-19
CC14	00000-00	C2C1	00000-00	C2C12	00000-00
C2C13	00000-00	C2C14	00000-00	C2C15	00000-00
C2C16	00000-00	C1CO	23253-07	C12CO	10806-10
CHC1	37607-15	CH2C1	12023-15	CH3C1	32061-17
CHC12	16518-16	CH2C12	13902-18	CHC13	00000-00
C2HC1	00000-00	C2H3C1	00000-00	C2H5C1	00000-00
C2H2C12	00000-00	C2H4C12	00000-00	C2HC13	00000-00
C2H3C13	00000-00	C2H2C14	00000-00	HC1CO	11042-09
k*Mn	00000-00	Mn	37894-02	k*MnO	00000-00
MnO	43591-02	k*MnO2	00000-00	MnO2	46532-03
k*Mn2O3	00000-00	k*Mn2O7	00000-00	k*Mn3O4	00000-00
MnH	42014-03	MnOH	54100-03	k*MnO2H	00000-00
k*MnO2H2	00000-00	MnCl	43742-01	k*MnCl2	00000-00
MnCl2	17167-01	k*MnCl3	00000-00	MnCl3	23234-06
MnCl4	17706-13	MnCl5	90546-16	MnCl6	00000-00
Mn2Cl4	16547-08	MnO3Cl	00000-00	k*Mn3C	00000-00
k*Mn7C3	00000-00	k*K	00000-00	K	13005+00
KO	17147-01	k*KO2	00000-00	k*K2O	00000-00
K2O	45019-05	k*K2O2	00000-00	K2O2	74078-07
k*KH	00000-00	KH	32971-04	k*KOH	00000-00
KOH	30703+00	K2O2H2	92044-05	k*KCl	00000-00
KCl	62716+01	K2C12	78894-02	k*KClO3	00000-00
k*KClO4	00000-00	k*K2CO3	00000-00	K2CO3	30953-06
+1*O	00000-00	-1*O	18485-05	+1*O2	18018-15
-1*O2	19196-05	+1*H	00000-00	-1*H	70603-08
+1*H2	00000-00	+1*H3	00000-00	+1*OH	27353-18
-1*OH	96873-05	-1*HO2	22228-07	+1*H2O	21337-16
+1*H3O	11460-13	-1*C1	67726-02	+1*C	00000-00
-1*C	32106-19	+1*C2	00000-00	-1*C2	00000-00
+1*CO	00000-00	+1*CO2	32546-18	+1*CH	00000-00
+1*CHO	12575-16	+1*Mn	27166-09		

ЗАТВЕРДЖУЮ

Генеральний директор
ТОВ «Буропідрильник»

Овсяник І.М.

« 9 » 11 2017 г.

АКТ

проведення контрольних випробувань низькошвидкісних зарядів місцевого
виготовлення для відбивання блочного каменю

м. Івано-Франківськ

« 9 » 11 2017 р.

Випробування проводили:

Керівник вибухових робіт Білінський В.В., вибуховик Скіба М.М., заст.
директора ІІІ СумДУ з наукової роботи Закусило Р.В., фахівець ІІІ СумДУ
Романченко А.М.

Мета роботи:

Визначення якості та надійності відбивання блочного каменю
низькошвидкісними зарядами місцевого виготовлення на основі перхлорату
калію.

Умови проведення роботи:

Випробування проводили на території ТОВ «Буропідрильник» за
стандартними методиками.

1. Об'єкт випробувань

Випробуванням піддавалися низькошвидкісні заряди місцевого
виготовлення для відбивання блочного каменю на основі перхлорату калію в
якості окисника, дизельного палива (нітрометану) - пального і оксиду
марганцю (IV) - каталізатора термічного розкладання.

Масова доля компонентів : перхлорат калію - 94,5 % (89,5 %), дизельне
паливо - 5 % (нітрометан - 10 %), оксид марганцю (IV) - 0,5 %. Спорядження
дослідних зразків робили безпосередньо на кар'єрі.

2. Проведення випробувань

Виготовлення зарядів складалося з чотирьох основних стадій: 1) підготовка компонентів: сушка, подрібнення, просіювання; 2) змішування компонентів в порошкоподібному виді; 3) виготовлення полімерних оболонок; 4) виготовлення і спорядження подовжених трубчастих зарядів. Стадії 1-3 проводили в лабораторних умовах ІІІ СумДУ і тільки 4-а, що включала дозування дизельного палива (нітрометану) і остаточне спорядження вибухових зарядів відбувалася безпосередньо на місці проведення вибухових робіт шляхом заливки необхідної кількості горючого компонента в пластикові трубки, заповнені сумішшю перхлорату калію з каталізатором розкладання. Для цього відкривали пробки і заливали розраховану кількість горючого компонента.

Пристрій для відбивання блочного каменю є поліетиленовою трубою, заповненою низькошвидкісною вибуховою сумішшю перхлорату калію, оксиду марганцю (IV) і дизельного палива (нітрометану). Трубка може мати зовнішній діаметр різних типорозмірів (від 12 мм до 25 мм) залежно від діаметру шпуру. У разі випробувань застосовували 10 зарядів в поліетиленовій оболонці діаметром 25 мм, завдовжки 500 мм, масою ВР по 300 г. Довжина трубки може нарощуватися за рахунок сполучного елемента (сполучної муфти) до довжини декількох метрів, яка дає можливість використати її при відбиванні блочного декоративного каменю заввишки (завтовшки) до 6 метрів. На кінці трубка обладнана сполучним елементом (муфтою), який має внутрішній діаметр, який відповідає зовнішньому діаметру вибухової трубки. Це дозволяє нарощування довжини заряду до необхідної довжини. Крім того заряди просторово фіксували в шпурі завдяки сполучному елементу з гальмівними крильцями.

Діаметр шпурів склав 32 мм.

Ініціювання зарядів здійснювали електродетонаторами миттєвої дії ЕД-8.

3. Результати випробувань

3.1. Перевірено запропонований спосіб виготовлення зарядів для відбою блокового каменю безпосередньо на місці проведення вибухових робіт. Усі заряди вище вказаних складів детонували повністю.

3.2. Застосування розроблених зарядів забезпечує збереження властивостей каменю і оптимальний вихід блоків з корисної копалини, яка розробляється.

4. Висновки

4.1. Низькошвидкісні заряди забезпечили «м'який» і якісний відбій каменю.

4.2. Невибухові матеріали тільки після змішування утворюють суміш з вибуховими характеристиками. Це дозволяє виключити перевезення вибухових сумішей від підприємства-виробника спеціальним транспортом по території країни, що пов'язано з безпекою населення, і зменшити кількість складських приміщень, що охороняються.



Підписи:

В.В. Білінський

М.М. Скіба

Р.В. Закусило

А.М. Романченко

Список публікацій здобувача за темою дисертації:

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Zakusylo R. Innovative technology of manufacturing charges for splitting of block stone at places of blasting works: multi-authored monograph / Zakusylo R., Romanchenko A, Kravets V. // Topical issues of resource-saving technologies in mineral mining and processing. Multi-authored monograph. – Petrosani, Romania: UNIVERSITAS Publishing, 2018. PP. 166–185.

2. Закусило В. Р., Романченко А. М., Закусило Р. В. Влияние катализаторов на термическое разложение перхлората калия и взрывчатые характеристики составов на его основе // Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського. 2013. Вип. 5 / (82). С.103–107. (включено до баз даних «Україніка наукова», «Ulrich's Web Global Serials Directory», «eLIBRARY», «Index Copernicus», «Polish Scholarly bibliography», «Infobase Index», «Inspec», «Open Academic Journals Index», «Google Scholar», «CiteFactor» і «Scientific Indexing Services».)

3. Дослідження по вибору полімерної композиції та методу виготовлення оболонок для К-труб / Р. В. Закусило, А. М. Романченко, В. Р. Закусило, В. Г. Кравець // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут», Серія «Гірництво». 2014. Вип. 24. С. 49–56. (включено до баз даних «BASE», «WorldCat», «Google Scholar», «OpenAIRE», «Research Bible», «UIF», «OAJI».)

4. Закусило Р.В. Дослідження характеристик та ефективності просторового розташування низькоенергетичних зарядів для видобування блокового каменю / Закусило Р.В., Романченко А.М. //Вісник Житомирського державного технологічного університету, Серія Технічні науки. 2018. Вип.1 (81). С. 246–250. (включено до баз даних «Index Copernicus International», «DOAJ», «WorldCat», «BASE», «Google Scholar»).

5. Wojewódka Andrzej T. Investigation of Metal Oxides as Catalysts for the Thermal Decomposition of Potassium Chlorate(VII) /Andrzej T. Wojewódka,* Roman Zakusylo, Viktor Kravets, Angela Romanchenko, Tomasz Jarosz // Central European Journal of Energetic Materials. 2018. No 15 (2). PP. 327–338. (включено до баз даних Scopus, Web of Science.)

6. Р.В. Закусило. Розробка технології отримання подовжених зарядів для видобування блокового каменю / Закусило Р.В., Романченко А.М., Закусило Д.Р. // Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського. 2018. Вип. 4 / (111). С.75–80. (включено до баз даних «Україніка наукова», «Ulrich's Web Global Serials Directory», «eLIBRARY», «Index Copernicus», «Polish Scholarly bibliography», «Infobase Index», «Inspec», «Open Academic Journals Index», «Google Scholar», «CiteFactor» і «Scientific Indexing Services».)

7. Патент на корисну модель 68559 U Україна, МПК6 C06B 31/28. Вибуховий склад / Закусило В.Р., Єфименко А.О., Романченко А.М. № u 201112120; заявл. 17.10.2011; опубл. 26.03.2012. Бюл. № 6. 4 с.

8. Патент на корисну модель 100445 U Україна, МПК C06B 31/28. Вибуховий склад / Закусило В.Р., Романченко А.М., Закусило Р.В. № u 201501015; заявл. 09.02.2015; опубл. 27.07.2015. Бюл. № 14. 4 с.

9. Патент на корисну модель 105003 Україна, МПК6 C 06 B 29/00. Спосіб виготовлення вибухового складу на місцях проведення вибухових робіт / Закусило В.Р., Романченко А.М., Закусило Р.В. № u 2015 09630; заявл. 05.10.2015; опубл. 25.02.2016. Бюл. № 4. 4 с.

10. Патент на корисну модель 106545 Україна МПК F 42 B 3/02. Вибуховий пристрій для відбивання блочного декоративного каменю / В.Р. Закусило, Р.В. Закусило, А.М. Романченко. № u 2015 11414; заявл. 19.11.2015; опубл. 25.04.2016. Бюл. № 8. 4 с.

11. Zakusylo V., Romanchenko A. Potassium perchlorate – the component of the low-speed explosive composition // Metallurgical and Mining Industry, 2014. No 6. PP. 64–70. (включено до баз даних Sci Verse Scopus, «Index Copernicus», «eLIBRARY», «Scientific Indexing Services», «Academic Resource Index

"ResearchBib"», «WorldCat», «Eurasian Scientific Journal Index», «International Innovative Journal Impact Factor», «UlrichsWeb».)

12. Zakusylo V. , Romanchenko A., Zakusylo R. Explosive composition on the basis of potassium perchlorate and nitromethane // Metallurgical and Mining Industry. 2015. No 11. PP. 170–175. (включено до баз даних Sci Verse Scopus, «Index Copernicus», «eLIBRARY», «Scientific Indexing Services», «Academic Resource Index "ResearchBib"», «WorldCat», «Eurasian Scientific Journal Index», «International Innovative Journal Impact Factor», «UlrichsWeb».)

13. Закусило В.Р., Романченко А.Н., Закусило Р.В. Гетерогенные взрывчатые составы пиротехнического типа // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут», Серія Гірництво. 2015. Вип. 27. С.60–66. (включено до баз даних «BASE», «WorldCat», «Google Scholar», «OpenAIRE», «Research Bible», «UIF», «OAJI».)

14. Закусило В. Р. Вибухові склади на основі перхлорату калію / В. Р. Закусило, А. М. Романченко // Хімічна технологія: наука та виробництво: матеріали I Міжнародної науково-технічної конференції (м. Шостка, 7-9 листопада 2012 р.). Суми: СумДУ, 2012. С. 118.

15. Романченко А.Н. Термическое разложение перхлората калия // матеріали XII Всеукраїнської конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії (м. Дніпропетровськ, 19-21 травня 2014 р.). Дніпропетровськ: Поліграфічно-видавничий центр «Адверта», 2014. С. 130.

16. Romanchenko A., Zakusylo V., Sokorenko D. Research of the influence of manganese (II) oxide on the thermal decomposition of potassium perchlorate // Хімічна технологія: наука та виробництво: матеріали II Міжнародної науково-технічної конференції (м. Шостка, 27-29 листопада 2014 р.). Суми: СумДУ, 2014. С. 230.

17. Закусило В. Р., Романченко А. Н. Низкоскоростные заряды для отбойки блочного камня // Современные концепции научных исследований: сборник научных трудов «Технические науки» VIII Международной научно-

практической конференции (г. Москва, 28-29 ноября 2014 г.). Москва, 2014. Вып. 8. С. 144–147.

18. Закусило В. Р., Романченко А. Н. Композиционные системы с низкой скоростью детонации // Проблемні питання розвитку озброєння та військової техніки: матеріали V Науково-технічної конференції (м.Київ, 9-12 грудня 2014 р.). Київ: ЦНДІ ОВТ ЗС України, 2014. С. 318.

19. Романченко А. Н., Закусило В. Р. Влияние дисперсности перхлората калия на взрывчатые характеристики пиротехнического состава // Хімія та сучасні технології: матеріали VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчени (м. Дніпропетровськ, 27-29 квітня 2015 р.). Дніпропетровськ: ДВНЗ УДХТУ, 2015. С. 80.

20. Романченко А.М. Використання конверсійних ВР в якості сенсibilізатора піротехнічних складів // Science and Scientists: матеріали Міжнародної наукової конференції студентів, аспірантів та молодих вчених (м. Дніпропетровськ, 21-22 грудня 2015 р.). Дніпропетровськ, 2015. С. 275–276.

21. Романченко А.Н. Изготовление удлиненных зарядов пиротехнического типа на местах проведения взрывных работ // Освіта, наука та виробництво: розвиток і перспективи: матеріали I Всеукраїнської науково-методичної конференції (м. Шостка, 21 квітня 2016 р.). Суми: СумДУ, 2016. С. 56–58.

22. Романченко А.Н., Фукс М.Я. Влияние применяемого горючего компонента на взрывчатые характеристики зарядов на основе перхлората калия // Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво: матеріали III Міжнародної науково–технічної конференції (м. Шостка, 23-25 листопада 2016 р.). Суми: СумДУ, 2016. С. 15–17.